

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-255930

(P2002-255930A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル (参考)
C 0 7 C 381/12		C 0 7 C 381/12	2 H 0 2 5
C 0 7 D 307/33		C 0 7 D 331/04	4 C 0 2 3
331/04		333/46	4 C 0 6 3
333/46		335/02	4 H 0 0 6
335/02		339/06	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 65 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-57067 (P2001-57067)

(22) 出願日 平成13年3月1日 (2001.3.1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72) 発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光酸発生化合物、及びポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

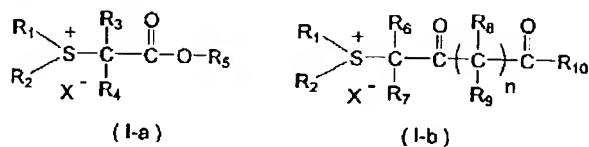
【課題】 化学増幅型画像形成材料に有用な新規な化合物を提供すること、及び高感度、高解像力を有し、基板との密着性が良好で、かつパターンのエッジラフネスが改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 新規なオニウム塩化合物と、そのオニウム塩化合物と特定の酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I-a) 又は (I-b) で表される化合物。

【化1】

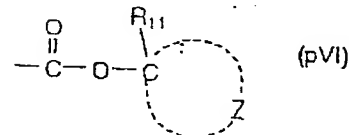
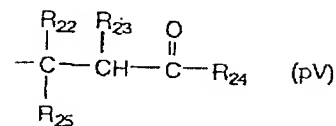
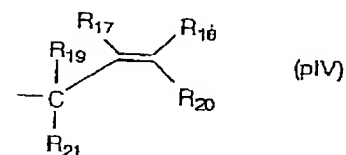
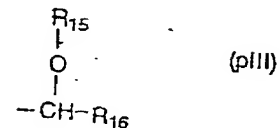
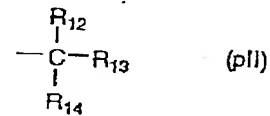
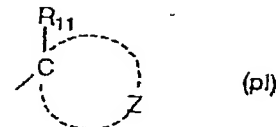


式中、 R_1 、 R_2 は同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基を表し、 R_3 、 R_4 は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、 $-S-R_5$ を表す。但し R_3 、 R_4 の少なくとも1つは水素原子以外の基である。 R_5 は置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R_6 、 R_7 は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-S-R_5$ を表す。 R_8 、 R_9 は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。 R_{10} はアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、 $-O-R_5$ を表す。 n は0又は1～3の整数を示す。また一般式 (I-a) の $R_1 \sim R_5$ の内の2つ、及び (I-b) の $R_1 \sim R_{10}$ の内の2つが結合し、環を形成してもよい。 X^- はスルホン酸のアニオンを表す。

【請求項2】 (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、上記一般式 (I-a) 又は (I-b) で表される化合物、(B) 脂環式基と酸分解性基を有し、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 (B) の樹脂が、下記一般式 (pI) ～ (pVI) で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうちの少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

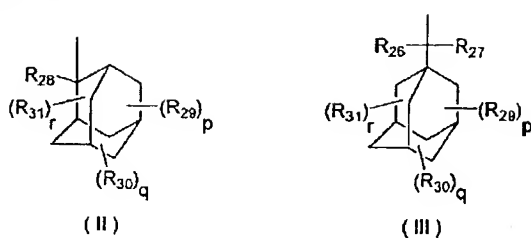
【化2】



一般式 (pI) ～ (pVI) 中； R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基またはsec-ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【請求項4】 前記一般式 (pI) ～ (pVI) で表される脂環式炭化水素構造を含む基が、下記一般式 (II) 又は (III) で表される基であることを特徴とする請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

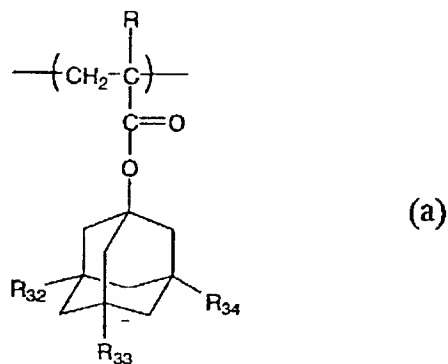
【化3】



式中、 $R_{26} \sim R_{31}$ は同じでも異なっても良く、置換基を有していても良いアルキル基を表す。 $R_{29} \sim R_{31}$ は同じでも異なっても良く、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、あるいは置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。 p 、 q 、 r は、各々独立に、0又は1～3の整数を表す。

【請求項5】 前記(B)の樹脂が、下記一般式(a)で表される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項2～4の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

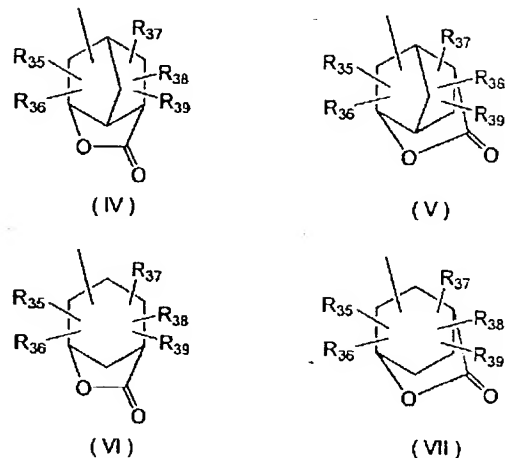
【化4】



一般式(a)中、 R は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 $R_{32} \sim R_{34}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子又は水酸基を表す。 $R_{32} \sim R_{34}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【請求項6】 前記(B)の樹脂が、下記一般式(IV)～(VII)の少なくとも何れかで表される基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項2～5の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

【化5】



式中、 $R_{35} \sim R_{39}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{35} \sim R_{39}$ の内の2つが結合して環を形成しても良い。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する新規な化合物、特に220nm以下の遠紫外領域での光透過性が大きく、且つ光分解による酸の発生効率が高い新規な酸発生性の化合物に関する。更に本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外線領域、特に250nm以下の波長の光を使用して高精細化したパターンを形成しうるポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSI等の半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArF等)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生

剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。そのような樹脂としては、アクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体や水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させた樹脂が挙げられる。

【0005】一方、前記アクリレート系単量体の側鎖に脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主鎖として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチング耐性を付与する方法も検討されている。また、特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号各公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト材料が記載されている。更に、これらの脂環式基を有する樹脂に、アルカリ現像液に対する親和性や基板に対する密着性を向上させる目的で親水的な5員環又は6員環のラクトン基を導入した樹脂が、特開平9-90637号公報、特開平10-207069号、特開平10-274852号、特開平10-239846号に記載されている。以上のような技術でも、フォトレジスト組成物においては（特に遠紫外線露光用フォトレジスト）、酸分解性基を含有する樹脂に起因する改良点が未だ存在し、更なる感度、解像力の向上、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することに起因する基板との密着性の改良等の未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。

【0006】更に、近年、半導体チップの微細化の要求に伴い、その微細な半導体の設計パターンは、0.13～0.35μmの微細領域に達している。しかしながら、これらの組成物では、ラインパターンのエッジラフネス等の要因によって、パターンの解像力が妨げられる問題があった。ここで、エッジラフネスとは、レジストのラインパターンの頂部及び底部のエッジが、レジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上からみたときにエッジが凸凹して見えることをいう。

【0007】エッジラフネスの低減する方法の一つには、光酸発生剤添加量の増量が有効であるが、同時にレジスト膜の光透過性を低下させる為、パターンのプロファイルがテーパ状になるという問題が生じる。エッジラフネスとパターンプロファイルを両立させるには、露光光に透明な酸発生剤の使用が有効である。220nm以下の光に透明な酸発生剤の具体例としては、特開平7

-25846号、特開平7-28237号、特開平7-92675号、特開平8-27102号、特開平10-13371号、特開平11-228534号に記載の化合物を挙げることができる。但し露光光に透明な酸発生剤は、一方で露光光の吸収効率を低下させる為、光反応による酸発生効率、即ち感度を低下させるという問題があった。従って露光光に透明で、且つより酸発生効率の高い酸発生剤の開発が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のフォトレジスト組成物の公知技術では、感度、解像力、基板との密着性が最近の要求性能に答えるものではなく、更にパターンのエッジにラフネスが見られ、安定なパターンが得られないため、更なる改良が望まれている。従って、本発明の目的は、220nm以下、特にArFエキシマレーザー光の193nmに高透過性を有し、且つ酸発生効率の高い化合物を提供することである。更に本発明の目的は、この化合物を使用することにより、高感度、高解像力を有し、基板との密着性が良好で、且つパターンのエッジラフネスが改良された化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

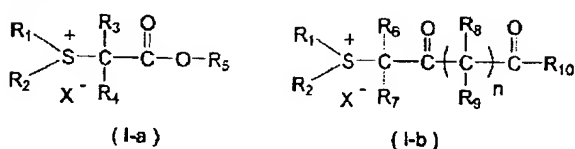
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、酸発生性の化合物の構造を鋭意検討した結果、特定の構造を有する化合物を見出し、同化合物を用いたレジスト組成物を使用することにより、本発明のレジスト性能改良の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記化合物及び下記構成によって達成される。

【0010】(1) 一般式(I-a)又は(I-b)で表される化合物。

【0011】

【化6】



【0012】式中、R₁、R₂は同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基を表し、R₃、R₄は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、-S-R₅を表す。但しR₃、R₄の少なくとも1つは水素原子以外の基である。R₆は置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基を表す。R₈、R₉は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い

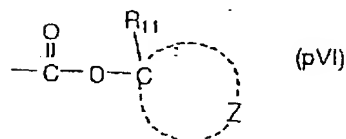
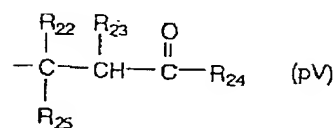
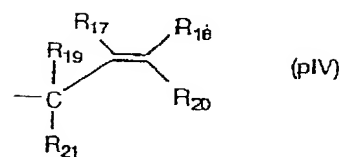
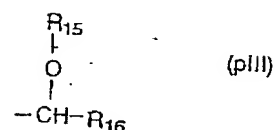
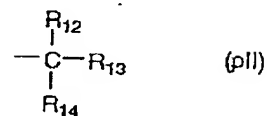
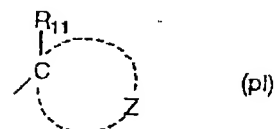
い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-S-R_9$ を表す。 R_8 、 R_9 は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。 R_{10} はアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、 $-O-R_5$ を表す。 n は0又は1～3の整数を示す。また一般式(I-a)の $R_1 \sim R_2$ の内の2つ、及び(I-b)の $R_1 \sim R_{13}$ の内の2つが結合し、環を形成してもよい。 X^- はスルホン酸のアニオンを表す。

【0013】(2) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する、上記一般式(I-a)又は(I-b)で表される化合物、(B) 脂環式基と酸分解性基を有し、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0014】(3) (B) の樹脂が、下記一般式(pI)～(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうちの少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰返し単位を含有することを特徴とする前記(2)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0015】

【化7】

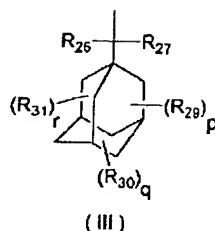
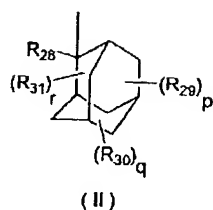


【0016】一般式(pI)～(pVI)中： R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基またはsec-ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{14}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1～4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基または脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【0017】(4) 前記一般式(pI)～(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基が、下記一般式(II)又は(III)で表される基であることを特徴とする前記(3)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

【化8】

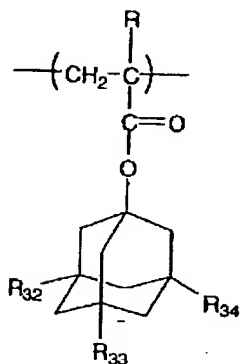


【0019】式中、 $R_{26} \sim R_{28}$ は同じでも異なっても良く、置換基を有していても良いアルキル基を表す。 $R_{29} \sim R_{31}$ は同じでも異なっても良く、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、あるいは置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基又はアシル基を表す。 p, q, r は、各々独立に、0又は1～3の整数を表す。

【0020】(5) 前記(B)の樹脂が、下記一般式(a)で表される繰返し単位を含有することを特徴とする前記(2)～(4)の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】

【化9】

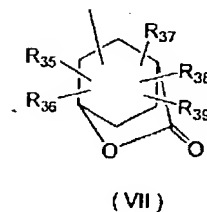
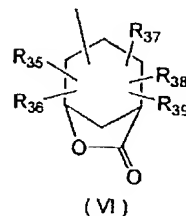
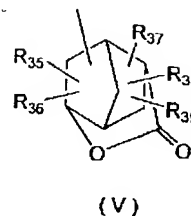
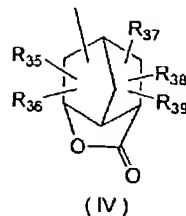


【0022】一般式(a)中、 R は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数1から4の置換もしくは非置換のアルキル基を表す。 $R_{32} \sim R_{34}$ は、同じでも異なってもよく、水素原子又は水酸基を表す。 $R_{32} \sim R_{34}$ のうち少なくとも1つは水酸基を表す。

【0023】(6) 前記(B)の樹脂が、下記一般式(IV)～(VII)の少なくとも何れかで表される基を有する繰返し単位を含有することを特徴とする前記(2)～(5)の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0024】

【化10】



【0025】式中、 $R_{35} \sim R_{39}$ は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。 $R_{35} \sim R_{39}$ の内の2つが結合して環を形成しても良い。

【0026】以下に、好ましい態様を記載する。

(7) 更に(C)酸拡散抑制剤を含有することを特徴とする前記(2)～(6)の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

(8) 更に(A)の化合物の他に、一般式(I-a)又は一般式(I-b)以外の(A')活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とする前記(2)～(7)の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0027】(9) (A')の化合物が、スルホニウム又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物であることを特徴とする前記(8)に記載のポジ型レジスト組成物。

(10) (A')の化合物が、N-ヒドロキシイミドのスルホネート化合物であることを特徴とする前記(8)に記載のポジ型レジスト組成物。

(11) 露光光として、150nm～220nmの遠紫外光を用いることを特徴とする前記(2)～(10)の何れかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0028】

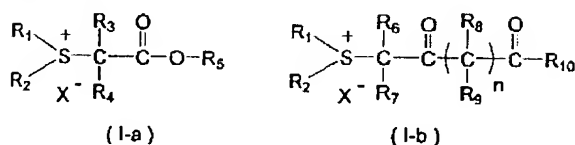
【発明の実施の形態】以下、本発明の化合物について詳細に説明する。

[1]一般式(I-a)又は(I-b)で表される、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物
本発明の酸発生性化合物は、220nm以下の遠紫外光、特に193nm光での吸収が小さいスルホニウム塩化合物である。構造的には、カチオン部の分子内にアリール基、アラルキル基、アルケニル基に基づく芳香族基、オレフィン構造が2個以下であることが好ましく、より好ましくは全く有さないか、もしくは1個のみ有する化合物である。また、このようなスルホニウム塩では高効率な光反応性を付与し、更に経時での安定性を確保する為に、スルホニウム基の α 位に電子吸引性基、好ましくは α -置換エステル基、ラクトン基を置換すること

が有効である。即ち本発明の化合物は一般式 (I-a) 又は (I-b) で表される化合物である。

【0029】

【化11】



【0030】式中、 R_1 、 R_2 は同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基を表し、 R_3 、 R_4 は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、 $-S-R_5$ を表す。但し R_3 、 R_4 の少なくとも1つは水素原子以外の基である。 R_5 は置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基を表す。 R_6 、 R_7 は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、 $-S-R_8$ を表す。 R_8 、 R_9 は同じでも異なっても良く、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基を表す。 R_{10} はアルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、 $-O-R_5$ を表す。 n は0又は1～3の整数を示す。また一般式 (I-a) の $R_1 \sim R_5$ の内の2つ、及び (I-b) の $R_1 \sim R_{10}$ の内の2つが結合し、環を形成してもよい。 X^- はスルホン酸のアニオンを表す。

【0031】前述の如く、一般式 (I-a) 及び (I-b) 中のカチオン部において、 $R_1 \sim R_{10}$ における芳香族基、オレフィン基の数は、合計で2個以下であることが好ましく、より好ましくは1個又は0個である。芳香族基、オレフィン基の数は、アニオン部も含めた、一般式 (I-a) 又は (I-b) で示される化合物全体では、3個以下が好ましい。

【0032】ここで $R_1 \sim R_{10}$ のアルキル基としては、例えば炭素数1～12個のアルキル基であって、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基を好ましく挙げる事ができる。 $R_1 \sim R_{10}$ のハロアルキル基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換した炭素数1～8個のアルキル基、例えばフルオロメチル基、ト

リフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基、フルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、クロロプロピル基、ブロモプロピル基、フルオロブチル基、ノナフルオロブチル基、クロロブチル基、ブロモブチル基等が挙げられる。 $R_1 \sim R_{10}$ のシクロアルキル基としては、単環型でも良く、多環型でも良い。単環型としては炭素数3～8個の例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を好ましく挙げる事ができる。多環型としては例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、ジシクロペンチル基、 α -ビネル基、トリシクロデカニル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0033】 $R_1 \sim R_{10}$ のアルケニル基としては、例えば炭素数2～8個のアルケニル基であって、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、シクロヘキセニル基を好ましく挙げる事ができる。 $R_1 \sim R_{10}$ のアリール基としては、例えば炭素数6～15個のアリール基であって、具体的には、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を好ましく挙げる事ができる。 $R_1 \sim R_{10}$ のアラルキル基としては、例えば炭素数7～12個のアラルキル基であって、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0034】 R_3 、 R_4 のハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等を好ましく挙げる事ができる。 R_8 、 R_9 、 $R_8 \sim R_9$ のアシル基としては、例えば炭素数2～10個のアシル基であって、具体的にはアセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、ピバロイル基等を好ましく挙げる事ができる。 R_3 、 R_4 、 $R_8 \sim R_9$ のアルコキシカルボニル基としては、例えば炭素数2～10個のアルコキシカルボニル基であって、具体的にはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基等を好ましく挙げる事ができる。

【0035】(I-a) の $R_1 \sim R_5$ の内の2つ、及び (I-b) の $R_1 \sim R_{10}$ の内の2つが結合して形成する環としては、好ましくは3～8員環であり、具体的には5員環のテトラヒドロチオフェン環上の硫黄原子がカチオンになった環、5員環のジチオラン環上の1つの硫黄原子がカチオンになった環、6員環のチアン環上の硫黄原子がカチオンになった環、6員環のジチアン環上の1つの硫黄原子がカチオンになった環、 β -ラクトン環、 γ -ラクトン環、 δ -ラクトン環、 ϵ -カプロラクトン環、シクロブタン環、シクロヘキサン環等が挙げられる。

【0036】またこれらの基に置換される置換基としては、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒ

ドロキシル基、カルボキシル基等の活性水素を有するものや、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基等）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ピバロイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ピバロイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

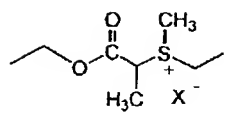
【0037】X⁻はスルホン酸のアニオンを表す。具体的には置換基を有していても良いアルキルスルホン酸、シクロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸（例えば置換基を有していても良いベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸）等の各アニオンが挙げられる。またこれらの基に置換する好ましい置換基としては、アルキル基（メチル基、エチル基、i-プロピル

基、t-ブチル基等）、ハロアルキル基（フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等）、アルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基等）、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、チオエーテル基、アシル基（アセチル基、プロパノイル基、ピバロイル基等）、アシロキシ基（アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ピバロイルオキシ基等）、アルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等）、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

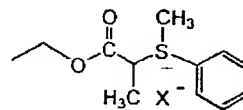
【0038】以下に本発明の一般式（I-a）、（I-b）で示される化合物の具体例を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0039】

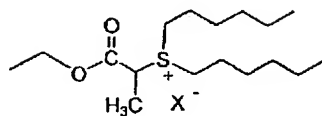
【化12】



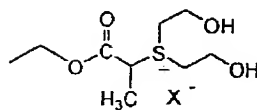
(I-1)



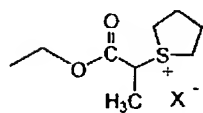
(I-2)



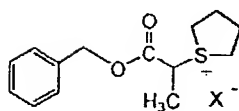
(I-3)



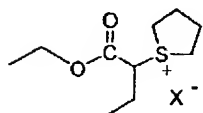
(I-4)



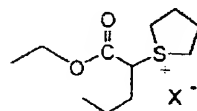
(I-5)



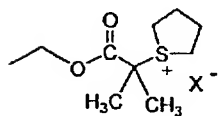
(I-6)



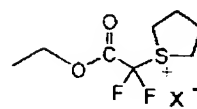
(I-7)



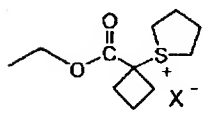
(I-8)



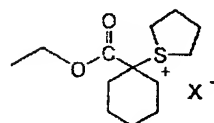
(I-9)



(I-10)



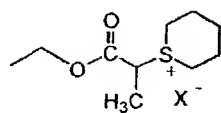
(I-11)



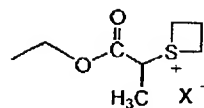
(I-12)

【0040】

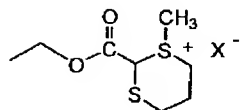
【化13】



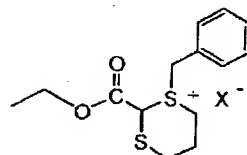
(I-13)



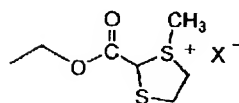
(I-14)



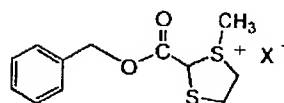
(I-15)



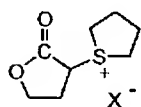
(I-16)



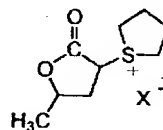
(I-17)



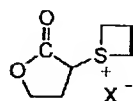
(I-18)



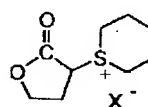
(I-19)



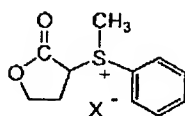
(I-20)



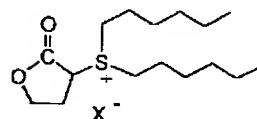
(I-21)



(I-22)



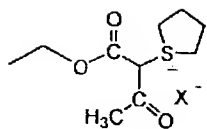
(I-23)



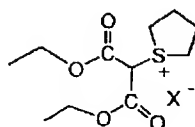
(I-24)

【0041】

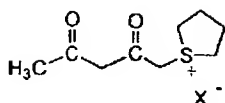
【化14】



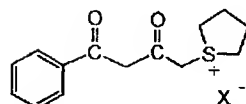
(I-25)



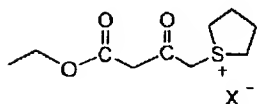
(I-26)



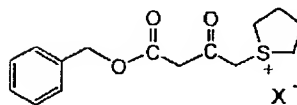
(I-27)



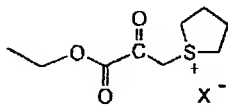
(I-28)



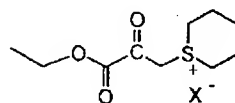
(I-29)



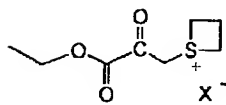
(I-30)



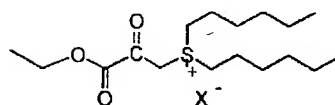
(I-31)



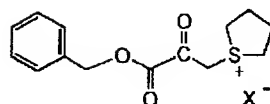
(I-32)



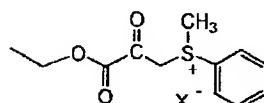
(I-33)



(I-34)



(I-35)



(I-36)

【0042】具体例中、 X^- はスルホン酸のアニオンであり、具体的には $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ を表す。

【0043】本発明の上記一般式 (I-a)、(I-b) で示される化合物は、エネルギー線の照射により酸を発生する化合物を使用して、画像を形成する材料に好適に用いることができる。これらの画像形成材料中には、上記一般式 (I-a)、(I-b) で示される化合物は1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。添加量は組成物の全固形分に対し、0.05～20重量%、好ましくは0.2～10重量%、更に好ましくは1～8重量%の範囲で使用される。

【0044】以下、本発明のポジ型レジスト組成物について詳細に説明する。

〔2〕本発明 (B) の樹脂

(B) 成分の樹脂は、単環型又は多環型の脂環式基と酸

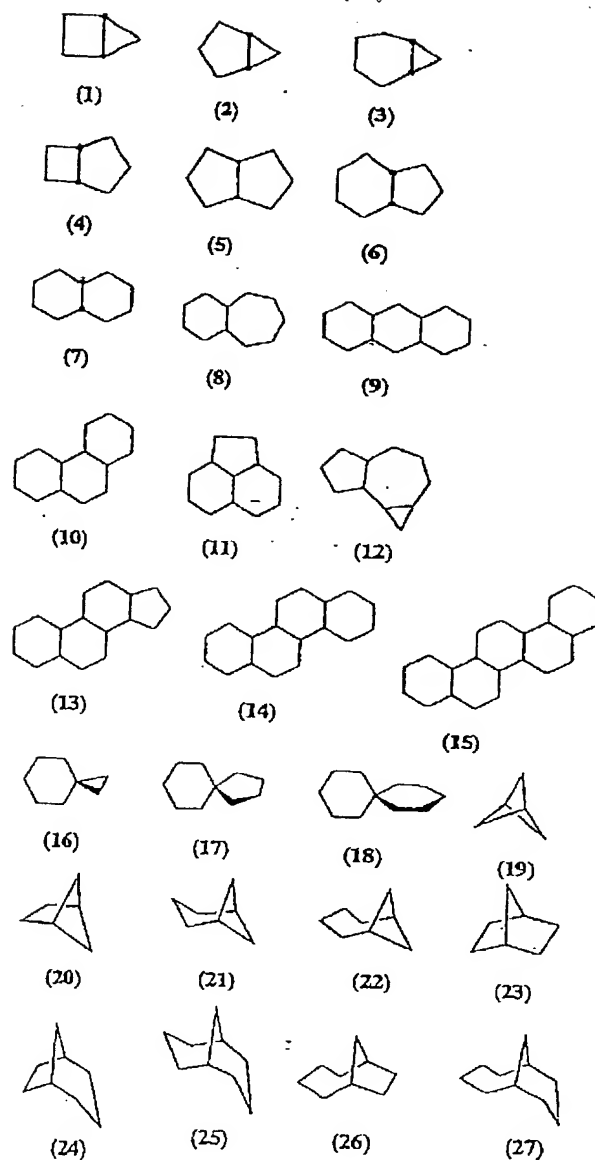
分解性基を有する樹脂である。脂環式基を有する樹脂の基本骨格としては、該脂環式基を側鎖に有するアクリレート型樹脂、該脂環式基を主鎖に有する環状オレフィンの開環重合型樹脂、付加重合型樹脂、又は無水マレイン酸との共重合型樹脂が挙げられる。上記単環型又は多環型の脂環式基としては、好ましくは置換基を有していても良い炭素数5個以上のビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ等の脂環式基であり、好ましくは置換基を有していても良い炭素数6～30個、更に好ましくは置換基を有していても良い炭素数7～25個の多環型の脂環式基を表す。これら脂環式部分の代表的な構造としては、例えば下記に示すものが挙げられる。

【0045】本発明においては、脂環式基と酸分解性基とを有する繰返し構造単位を好ましく用いることができる。本発明においては、(B) の樹脂が、上記一般式 (pI)～(pVI) で表される脂環式炭化水素構造を

含む基のうちの少なくとも1種の基で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位を含有することが、本発明の効果をより顕著になる点で好ましい。一般式 (p I) ~ (p V I) において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。 $R_{12} \sim R_{25}$ における脂環式炭化水素基あるいはZと炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

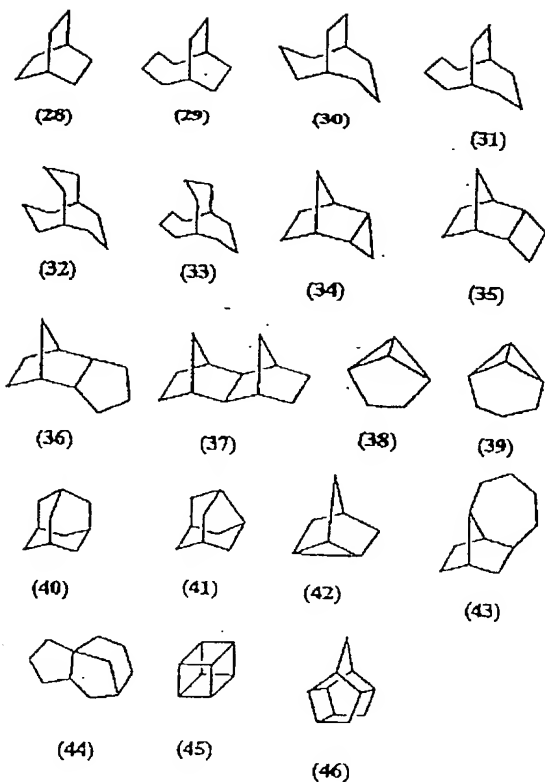
【0046】

【化15】



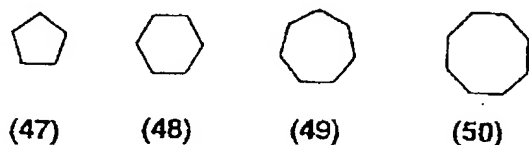
【0047】

【化16】



【0048】

【化17】



【0049】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロドデカニル基である。

【0050】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基である。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基（アルコキシカルボニル基のアルコキシ基も含む）としてはメトキシ基、

エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロベニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。アシル基としては、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0051】一般式 (pI) ～ (pVI) で示される構造の中でも、好ましくは (pI)、(pII) であり、より好ましくは上記一般式 (II)、(III) で示される基である。一般式 (II)、(III) 中の $R_{26} \sim R_{28}$ のアルキル基、 $R_{29} \sim R_{31}$ におけるハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基は前記脂環式炭化水素基の置換基で挙げた例が挙げられる。

【0052】上記樹脂における一般式 (pI) ～ (pVI) で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式 (pI) ～ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (pVII) ～ (pXI) で表される基が挙げられる。

【0053】

【化18】



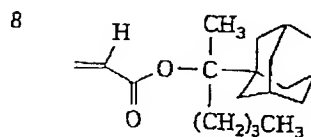
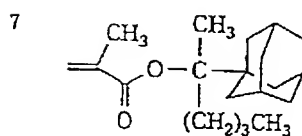
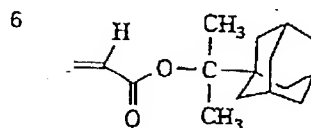
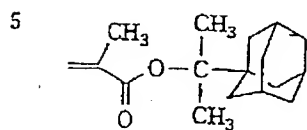
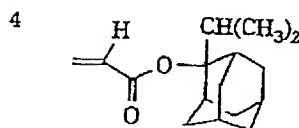
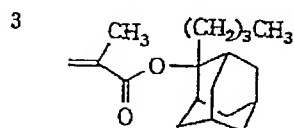
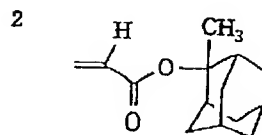
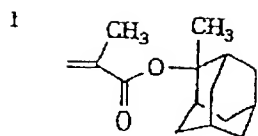
口鎖司アヂ

【0055】

【化19】

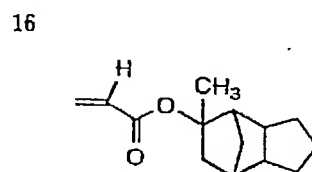
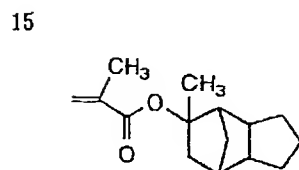
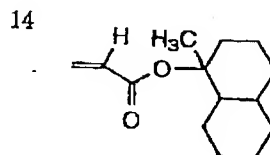
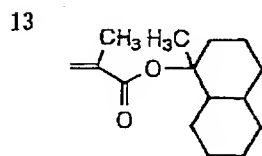
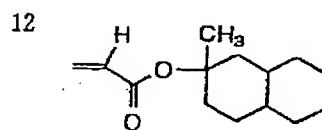
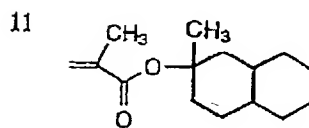
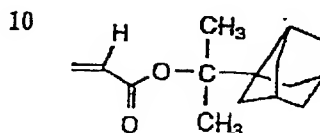
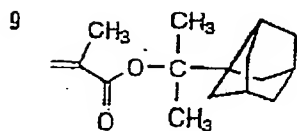
【0058】

【化20】



【0059】

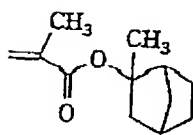
【化21】



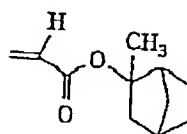
【0060】

【化22】

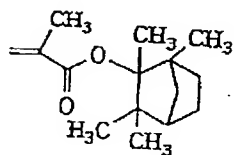
17



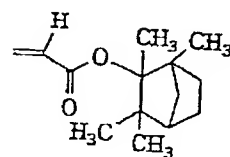
18



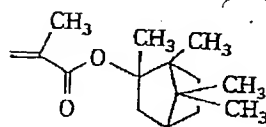
19



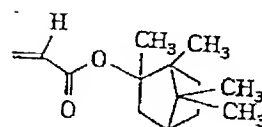
20



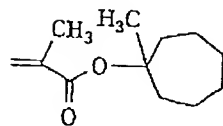
21



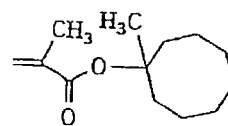
22



23



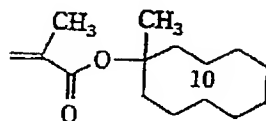
24



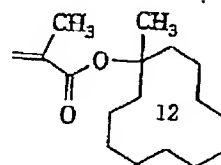
【0061】

【化23】

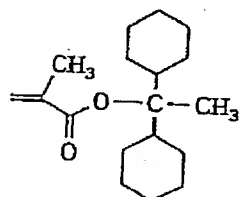
25



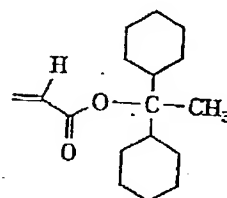
26



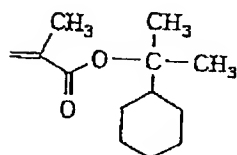
27



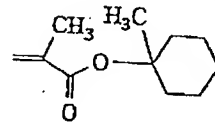
28



29

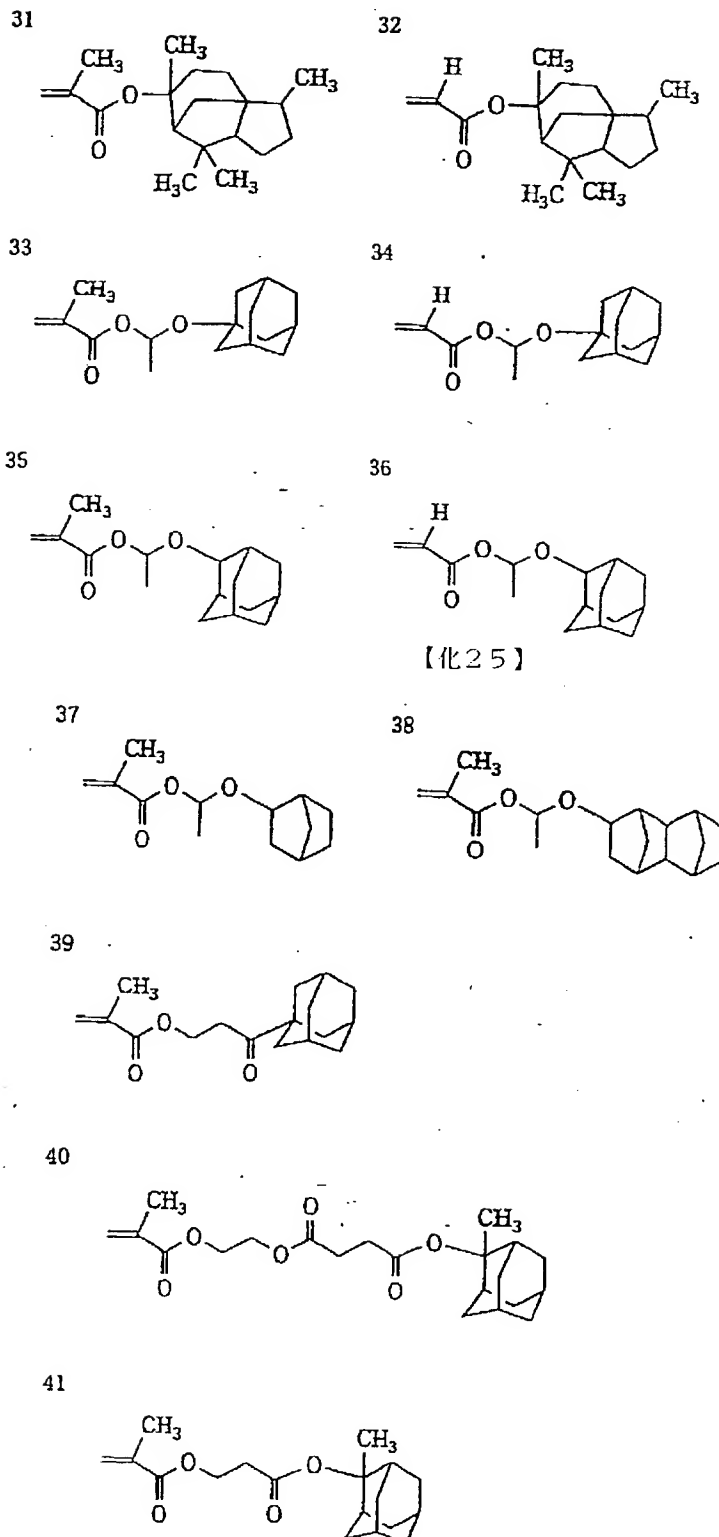


30



【0062】

【化24】



【0063】

【化25】

【0064】(B)の樹脂は、更に他の繰返し単位を含んでも良い。本発明における(B)の樹脂は、他の共重合成分として、前記一般式(a)で示される繰返し単位を含むことが好ましい。これにより、現像性や基板との密着性が向上する。一般式(a)におけるRのアルキル基としては、炭素数1～6個のアルキル基(メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)である。Rのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原

子、沃素原子を挙げることができる。一般式(a)のR₃₂～R₃₄のうち少なくとも1つは、水酸基であり、好ましくはジヒドロキシ体、モノヒドロキシ体、より好ましくはモノヒドロキシ体である。

【0065】更に本発明における(B)の樹脂は、上記一般式(IV)～(VII)で表される基を有する繰返し単位を含む。一般式(IV)～(VII)において、R₃₅～R₃₉におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐状のア

ルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1~12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。R₃₅~R₃₉におけるシクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の炭素数3~8個のものが好ましい。

【0066】R₃₅~R₃₉におけるアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~6個のものが好ましい。また、R₃₅~R₃₉の内の2つが結合して形成する環としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環等の3~8員環が挙げられる。なお、一般式(IV)、(V)で、R₃₅~R₃₉は、環状骨格を構成している炭素原子7個のうちのいずれに連結していてもよい。

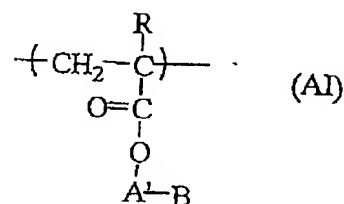
【0067】また、上記アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素

原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

【0068】一般式(IV)~(VII)で表される基を有する繰返し単位として好ましいものとして、下記一般式(AI)で表される繰返し単位が挙げられる。

【0069】

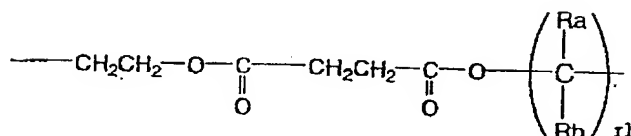
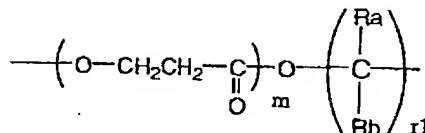
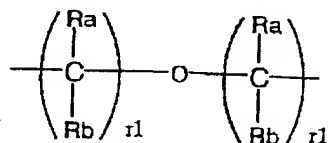
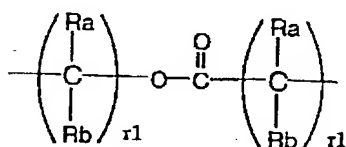
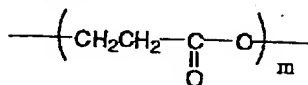
【化26】



【0070】一般式(AI)中、Rは、前述の一般式(a)の中のRと同義である。A'は、単結合、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。Bは、一般式(IV)~(VII)のうちのいずれかで示される基を表す。A'において、該組み合わせた2価の基としては、例えば下記式のものが挙げられる。

【0071】

【化27】



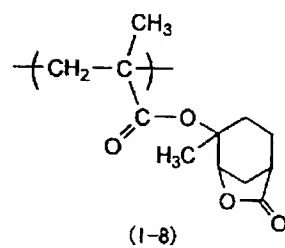
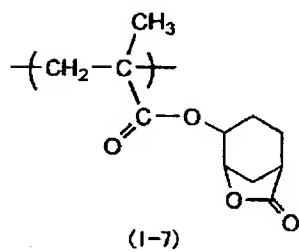
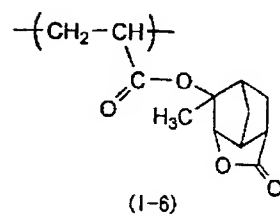
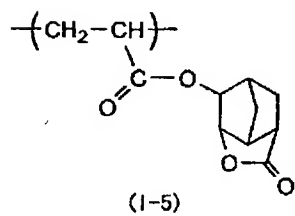
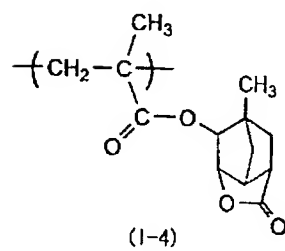
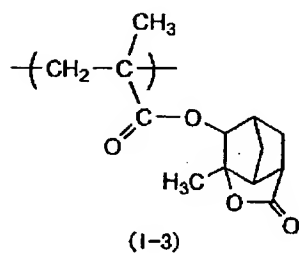
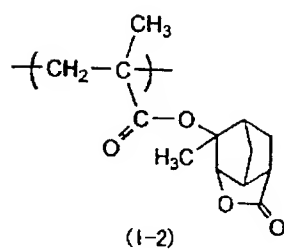
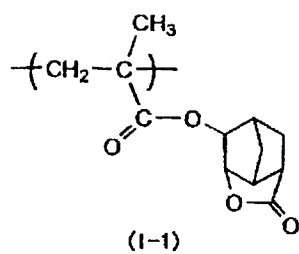
【0072】上記式において、Ra、Rb、r1は、各々後述のものと同義である。mは1~3の整数を表す。

【0073】以下に、一般式(AI)で表される繰返し

し単位的具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

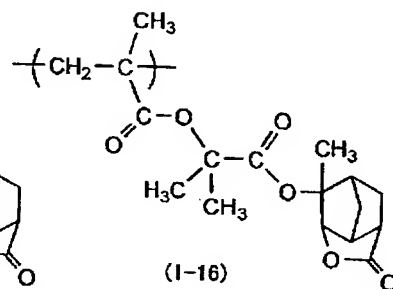
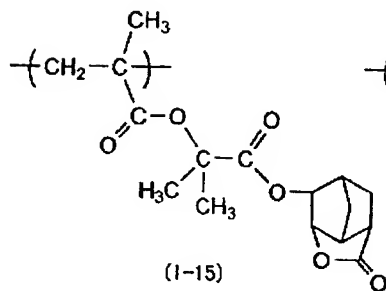
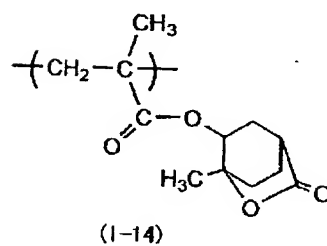
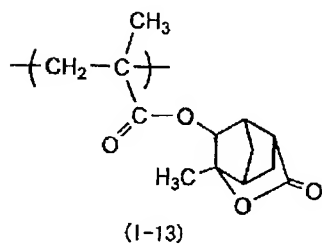
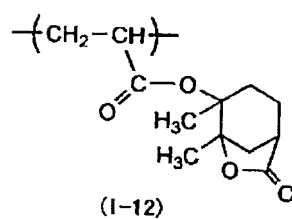
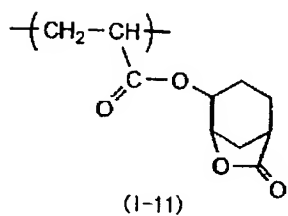
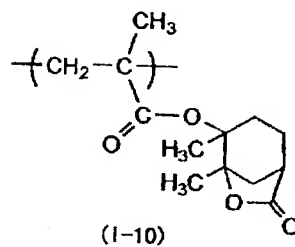
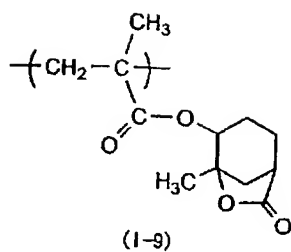
【0074】

【化28】



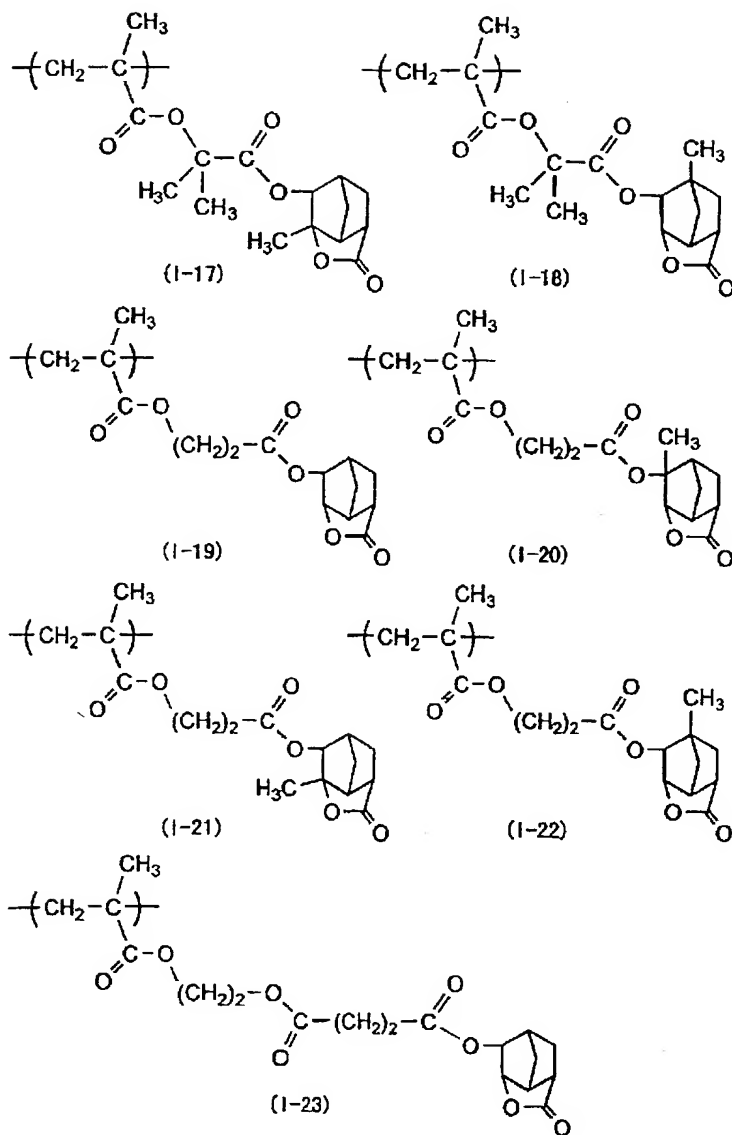
【0075】

【化29】



【0076】

【化30】

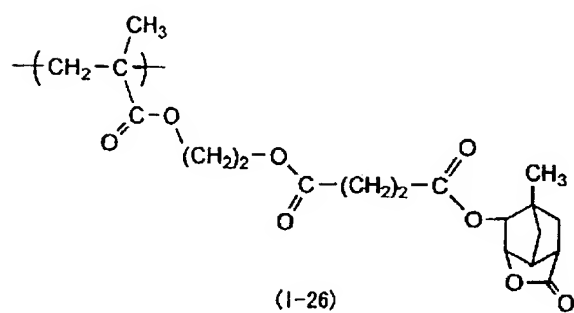
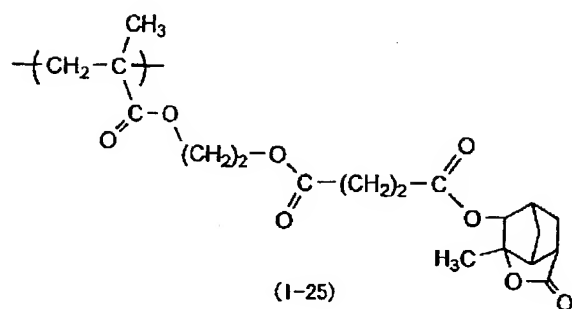
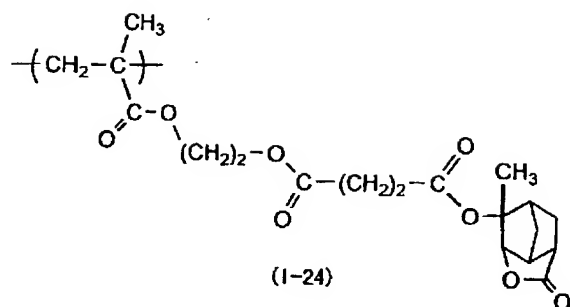


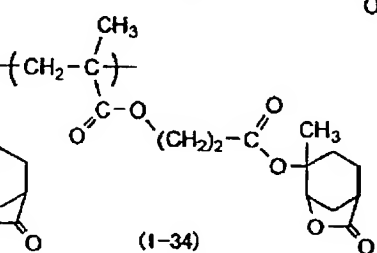
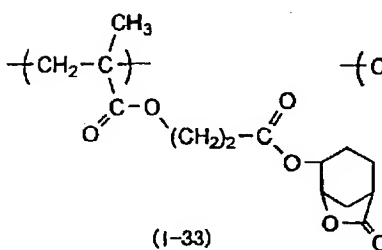
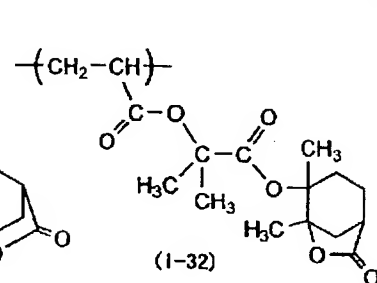
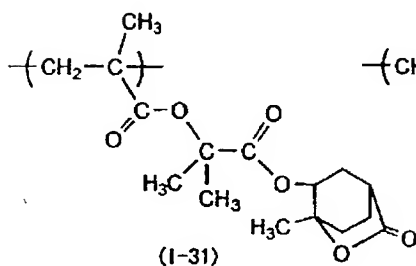
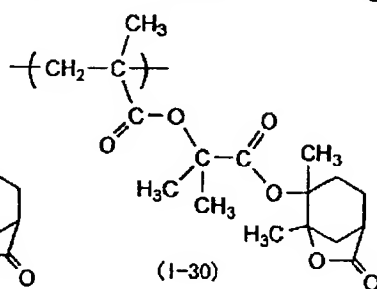
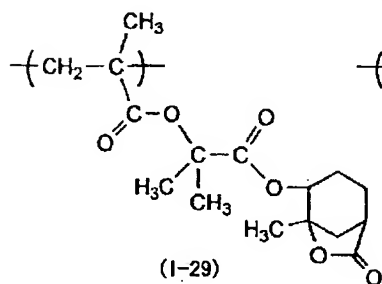
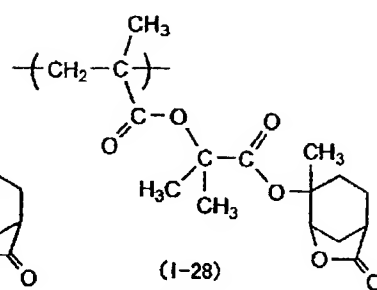
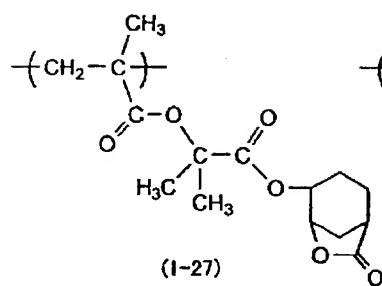
【0077】

【化31】

【0078】

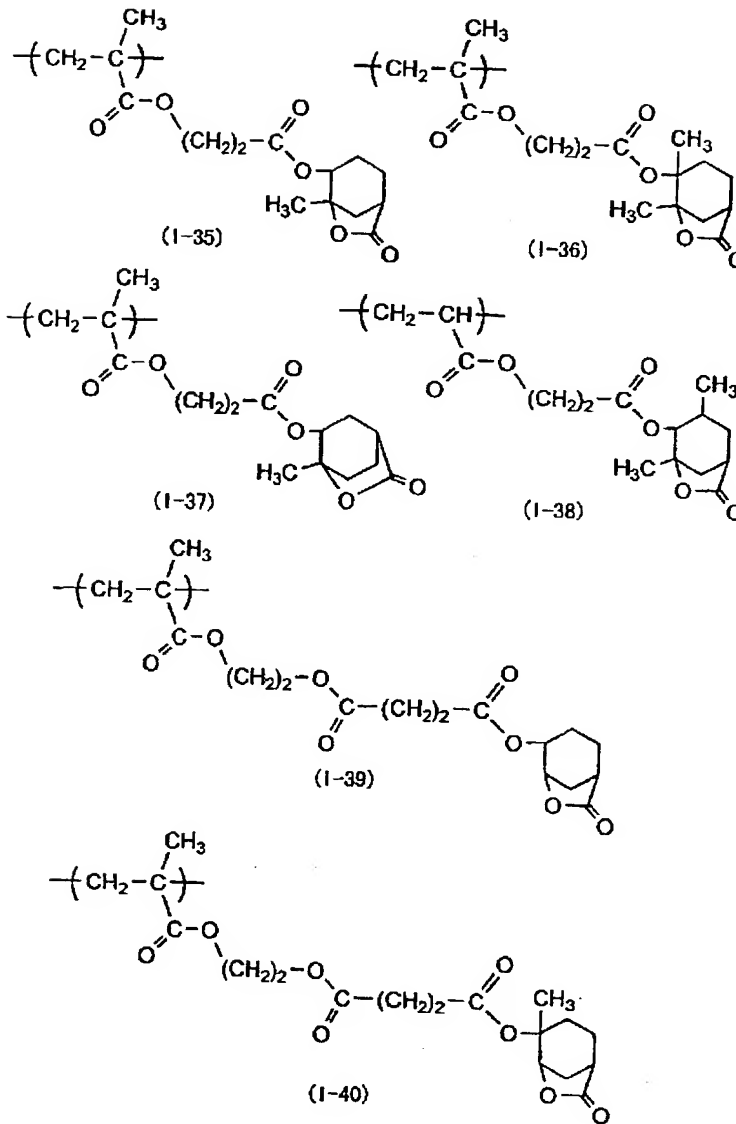
【化32】





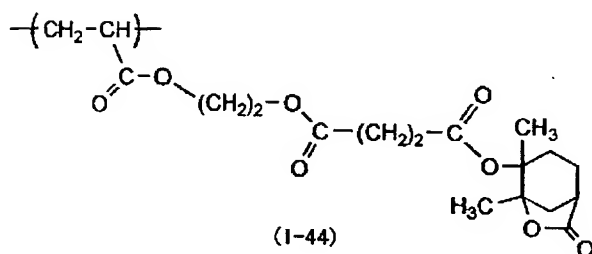
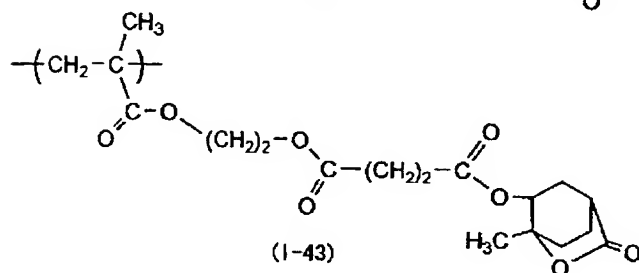
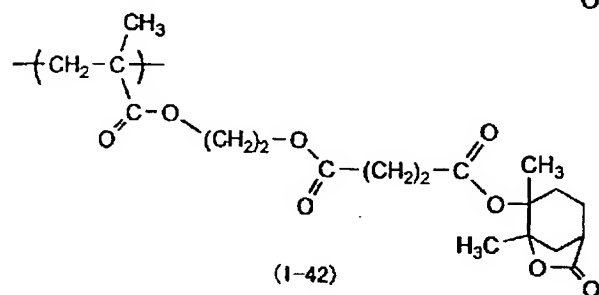
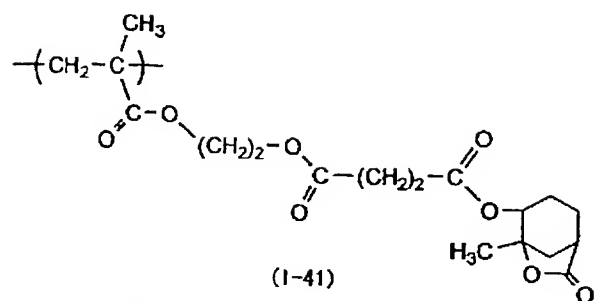
【0079】

【化33】



【0080】

【化34】

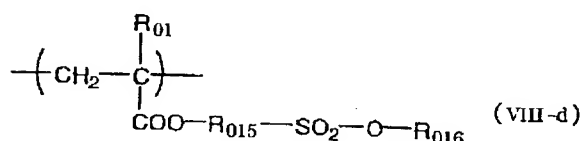
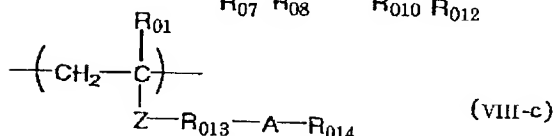
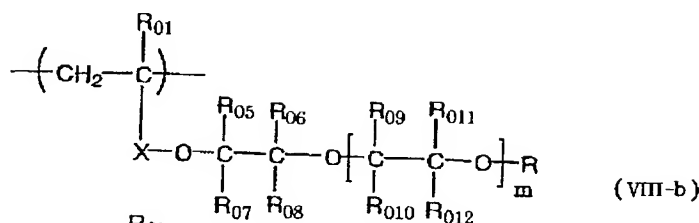
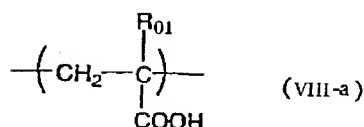


【0081】更に本発明における(B)の樹脂は、他の共重合成分として、下記一般式(VIII-a)～(VIII-d)で示される繰り返し単位を含むことが好ましい。これにより、コンタクトホールパターンの解像性が向上す

る。

【0082】

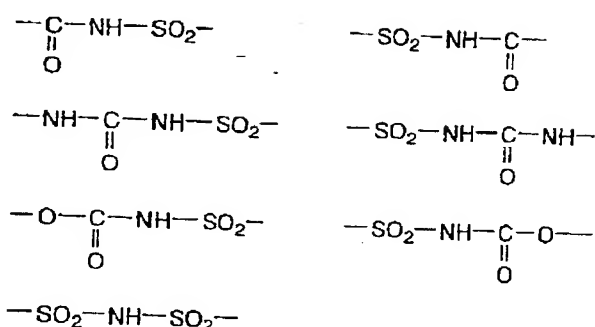
【化35】



【0083】上記式中、 R_{01} は、前記一般式(a)のRと同義である。 $R_{05} \sim R_{012}$ は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。式(VIII-b)のRは、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。mは、1～10の整数を表す。Xは、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基を表す。Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{013} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{015} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{014} は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R_{016} は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。Aは、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【0084】

【化36】



【0085】 $R_{05} \sim R_{012}$ 、R、 R_{014} 、 R_{016} のアルキル基としては、直鎖状、分岐状のアルキル基が挙げられ、置換基を有していてもよい。直鎖状、分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基である。R、 R_{014} 、 R_{016} の環状のアルキル基としては、炭素数3～30個のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエホキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基等を挙げることができる。

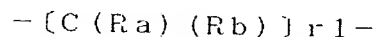
【0086】R、 R_{014} 、 R_{016} のアリール基としては、炭素数6～20個のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。R、 R_{014} 、 R_{016} のアラルキル基としては、炭素数7～20個のものが挙げられ、置換基を

有していてもよい、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。 R_{012} のアルケニル基としては、炭素数2～6個のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3-オキシシクロヘキセニル基、3-オキシシクロペンテニル基、3-オキシインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。

【0087】連結基Xとしては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わされ、酸の作用により分解しない2価の基が挙げられる。Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{13} は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。 R_{15} は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。

【0088】X、 R_{011} 、 R_{015} においてアリーレン基としては、炭素数6～10個のものが挙げられ、置換基を

有していてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。Xの環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が2価になったものが挙げられる。X、Z、 R_{013} 、 R_{015} におけるアルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

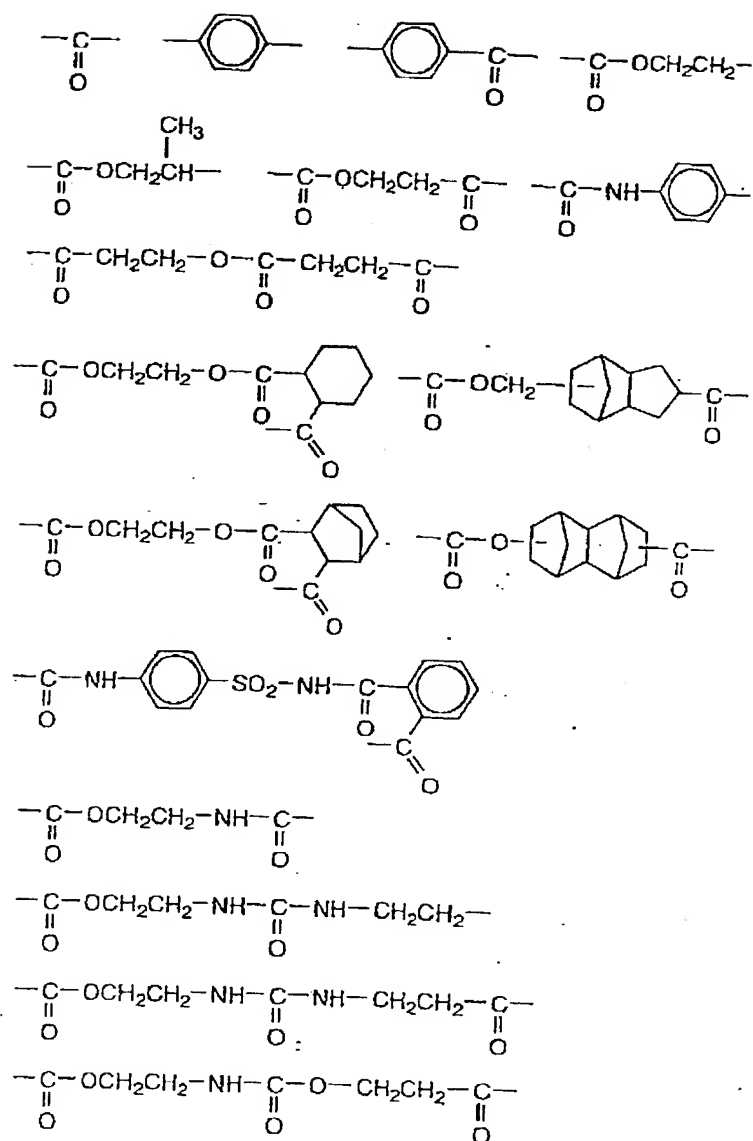


式中、Ra、Rbは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。 $r1$ は1～10の整数を表す。

【0089】連結基Xの具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0090】

【化37】

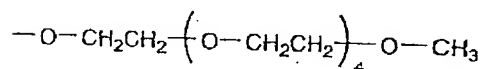
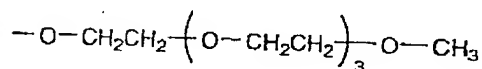
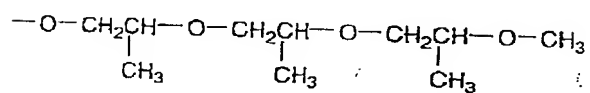
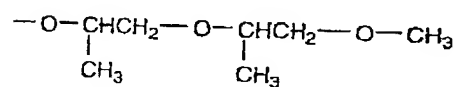
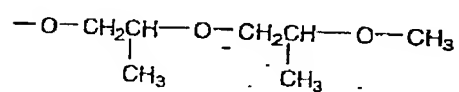
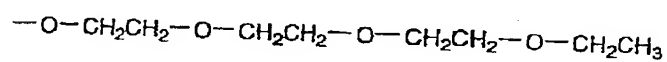
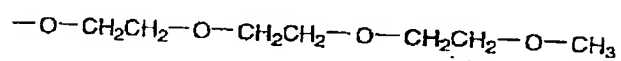
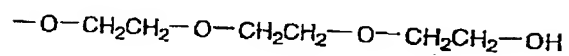
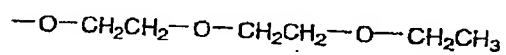
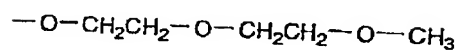
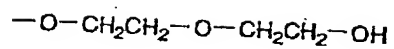


【0091】上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲ

ン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

【0092】以下、一般式(VIII-b)における側鎖の構造の具体例として、Xを除く末端の構造の具体例を以下に示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

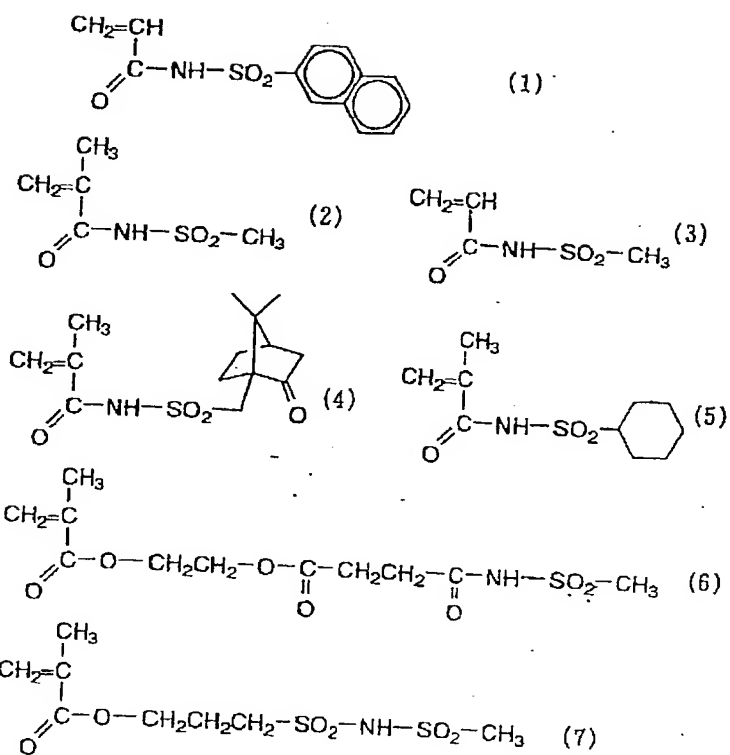
【化38】



【0093】以下、一般式(VIII-c)で示される繰り
返し構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、本
発明の内容がこれらに限定されるものではない。

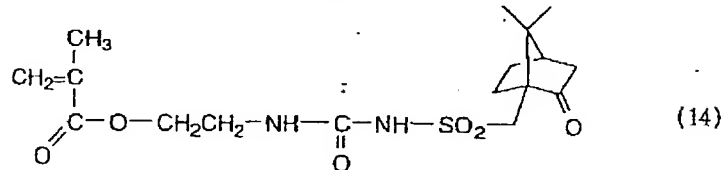
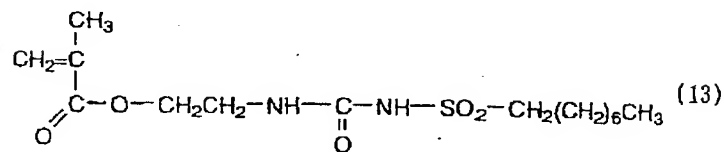
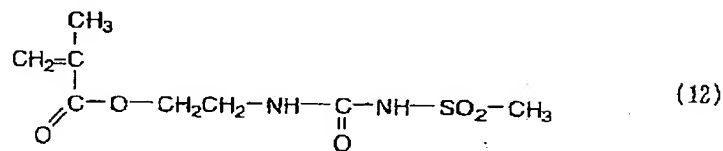
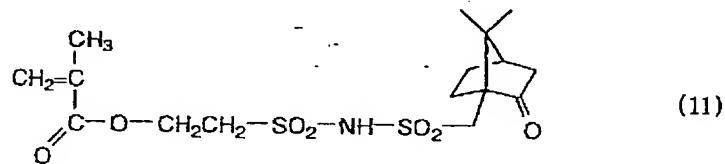
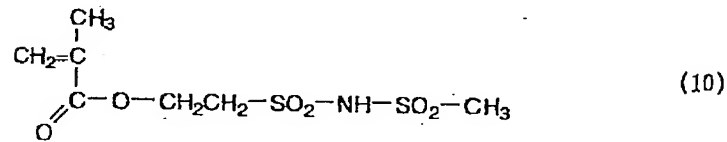
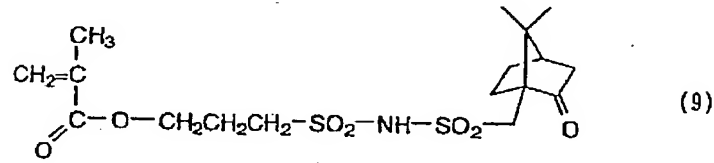
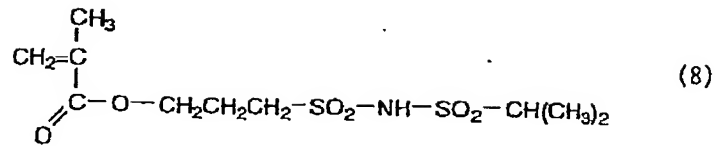
【0094】

【化39】



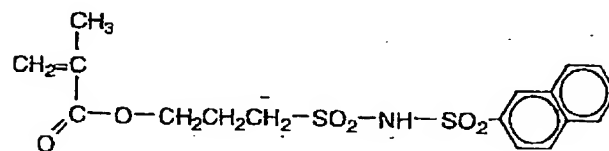
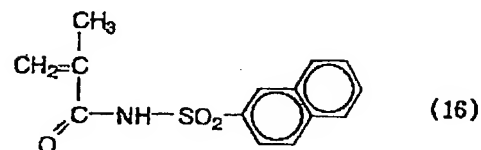
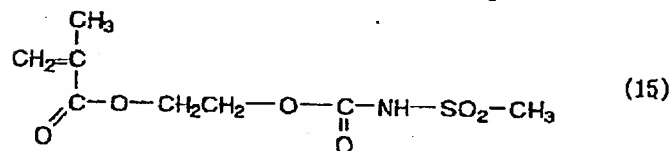
【0095】

【化40】



【0096】

【化41】



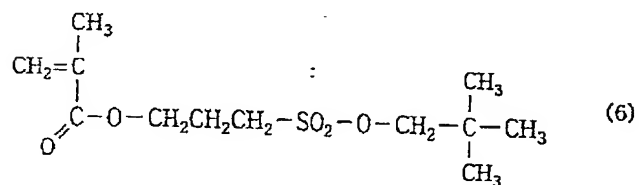
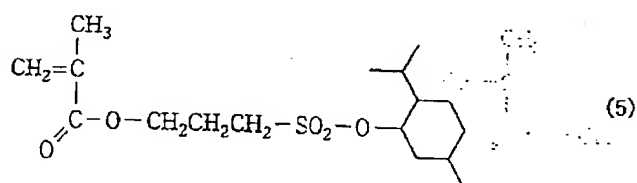
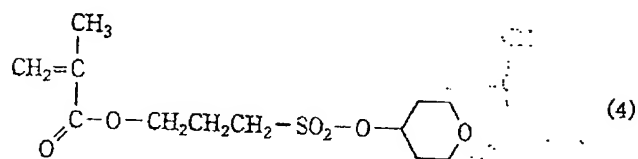
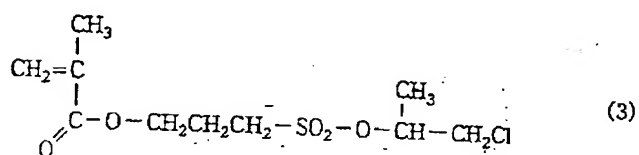
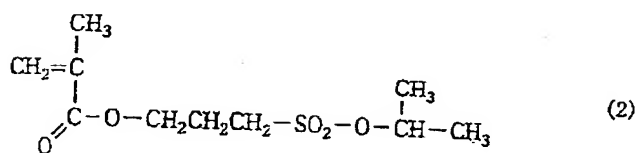
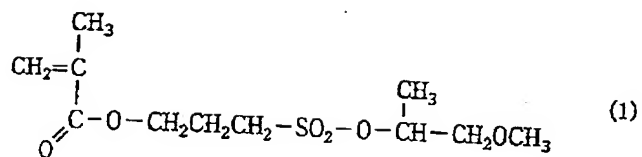
【0097】以下、一般式 (VIII-d) で示される繰り

返し構造単位具体例を示すが、本発明の内容がこれら

に限定されるものではない。

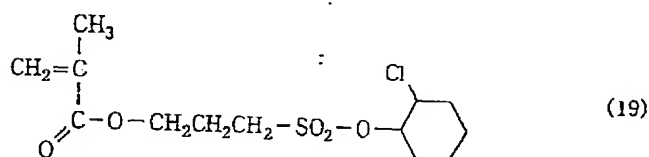
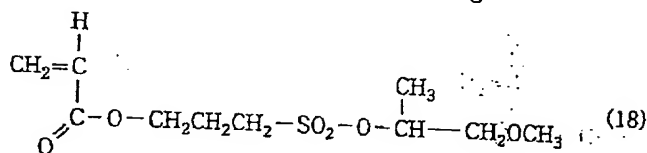
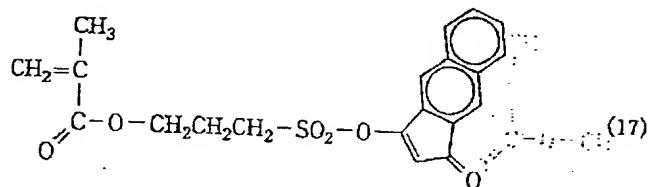
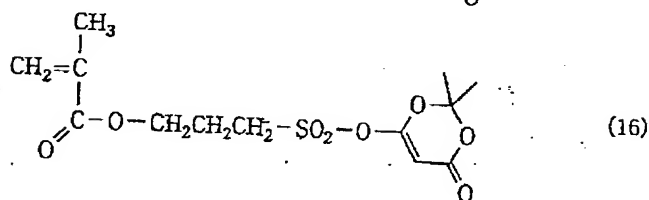
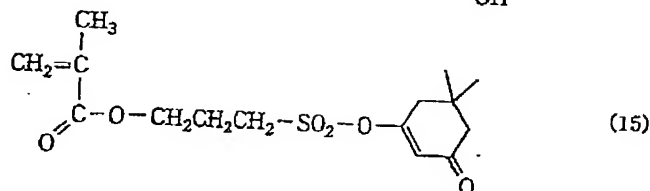
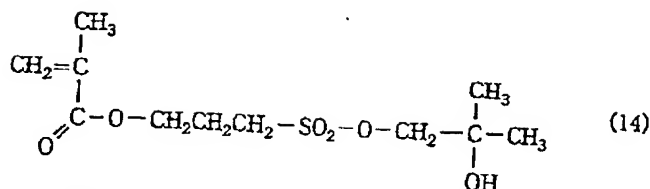
【0098】

【化42】



【0099】

【化43】



【0101】一般式(VIII-b)において、 R_{012} としては、水素原子、メチル基が好ましい。 R としては、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基が好ましい。 m は、1~6が好ましい。一般式(VIII-c)において、 R_{013} としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、 R_{014} としては、メチル基、エチル基等の炭素数1~10個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟脳残基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。 Z は、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1~6個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。一般式(VIII-d)において、 R_{015} としては、炭素数1~4個のアルキレン基が好ましい。 R_{016} としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数1~8個のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチ

ル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、4-オキソシクロヘキシル基、置換基を有していてもよい、フェニル基、トリル基、メシチル基、ナフチル基、樟脳残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数1~4個のアルコキシ基等が好ましい。本発明においては一般式(VIII-a)~一般式(VIII-d)の中でも、一般式(VIII-b)、一般式(VIII-d)で示される繰返し単位が好ましい。

【0102】(B)の樹脂は、上記以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な単量体繰返し単位との共重合体として使用することができる。

【0103】このような繰返し単位としては、以下のような単量体に相当する繰返し単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これによ

り、前記樹脂に要求される性能、特に(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、

(6)ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0104】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 α -メオクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等)；

【0105】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等)；アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 α -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等；

【0106】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基とし

ては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、 α -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある。)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等；アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等；ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、3-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等)；

【0107】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニル β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等；イタコン酸ジアルキル類(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等)；フマル酸のジアルキルエステル類(例えばジブチルフマレート等)又はモノアルキルエステル類；その他アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等を挙げることができる。その他にも、上記種々の繰返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。(B)の樹脂において、各繰返し単位構造の含有モル比は、酸価、レジストのドライエッチング耐性、標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイルの粗密依存性、さらにはレジストに一般的に要請される解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0108】(B)の樹脂中、脂環式基を有する繰返し単位の含有量は、要求される耐ドライエッチング性により調整されるが、好ましくは全繰返し単位中20~80モル%であり、好ましくは25~75モル%、更に好ましくは30~65モル%である。(B)の樹脂中、酸分解性基を有する繰返し単位の含有量は、好ましく

は全繰返し単位中、通常20～75モル%であり、好ましくは25～70モル%、更に好ましくは30～65モル%である。(B)の樹脂中、一般式(IV)～(VI)で表される基を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中0～70モル%であり、好ましくは10～50モル%、更に好ましくは15～35モル%である。また、一般式(pI)～(pVI)で表される基を有する繰返し単位の含有量は、全繰返し単位中、通常20～75モル%であり、好ましくは25～70モル%、更に好ましくは30～65モル%である。(B)樹脂中、一般式(a)で表される繰返し単位の含有量は、通常全単量体繰返し単位中0モル%～70モル%であり、好ましくは10～40モル%、更に好ましくは15～30モル%である。また、(B)樹脂中、一般式(VIII-a)～一般式(VIII-d)で表される繰返し単位の含有量は、通常全単量体繰返し単位中0.1モル%～30モル%であり、好ましくは0.5～25モル%、更に好ましくは1～20モル%である。

【0109】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的には、一般式(IV)～(VII)のいずれかで表される基を

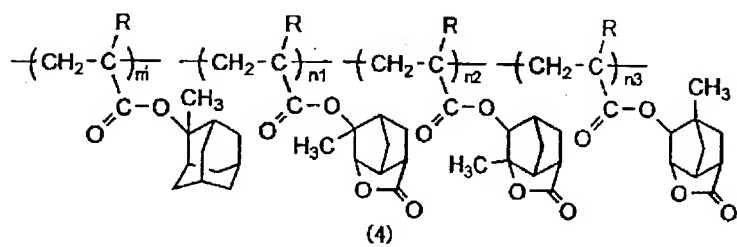
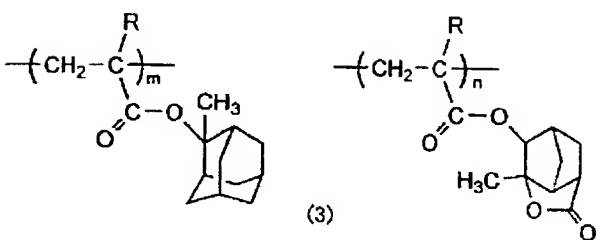
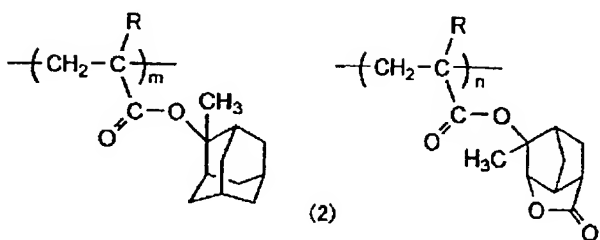
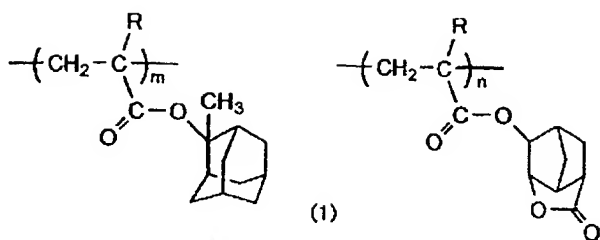
含有する繰返し単位及び一般式(pI)～(pVI)で表される基を有する繰返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0110】(B)の樹脂の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレン標準で、好ましくは1,000～1,000,000、より好ましくは1,500～500,000、更に好ましくは2,000～200,000、特に好ましくは2,500～100,000の範囲であり、重量平均分子量は大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。本発明に用いられる(B)の樹脂は、常法に従って、例えばラジカル重合法によって、合成することができる。

【0111】以下、本発明の(B)の樹脂の具体例を挙げるが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

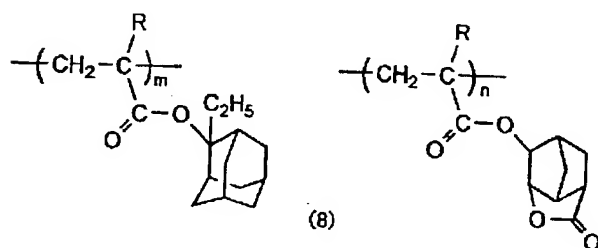
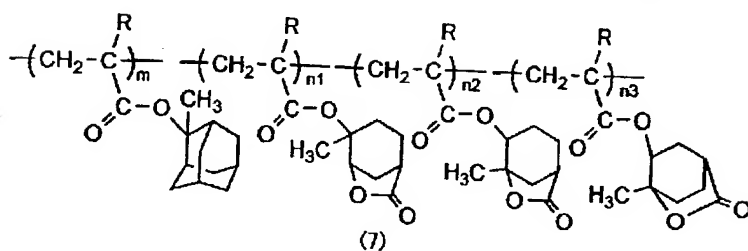
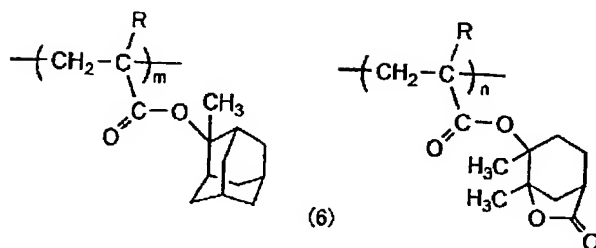
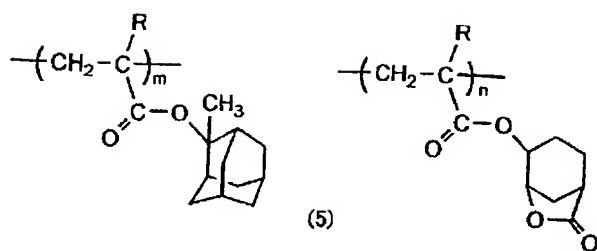
【0112】

【化45】



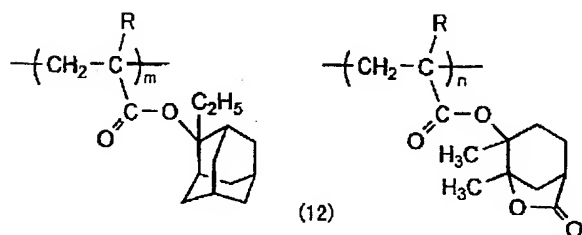
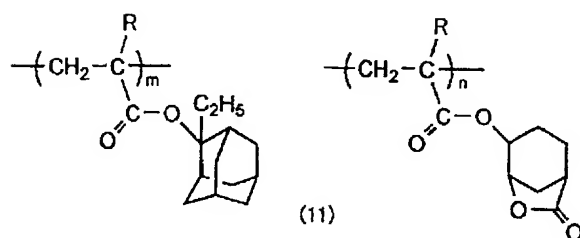
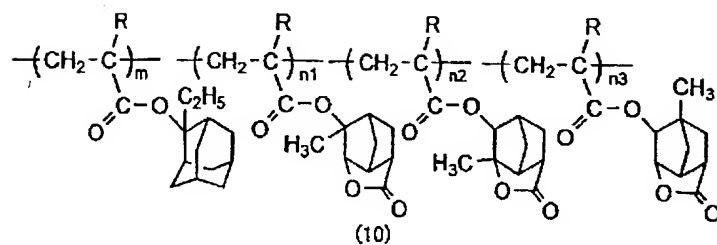
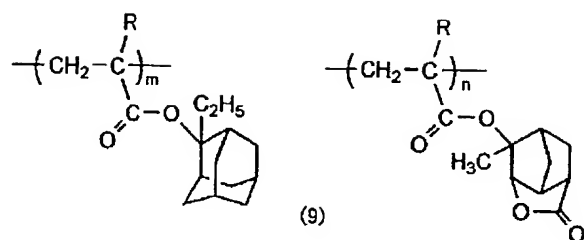
【0113】

【化46】



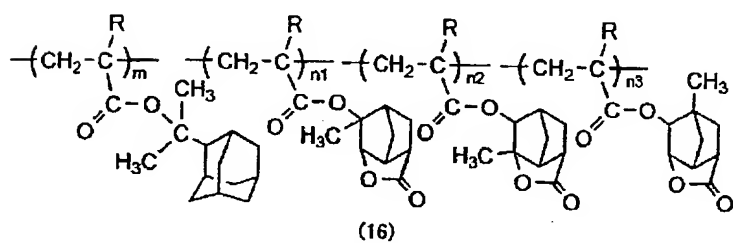
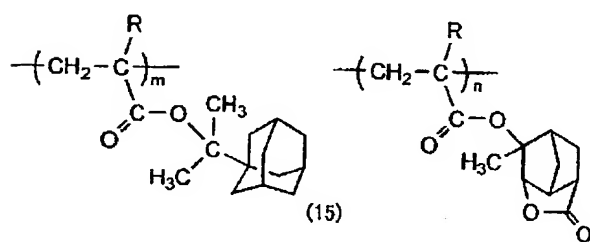
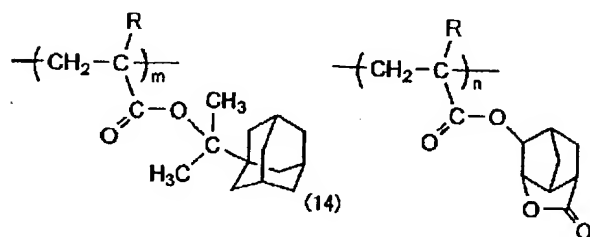
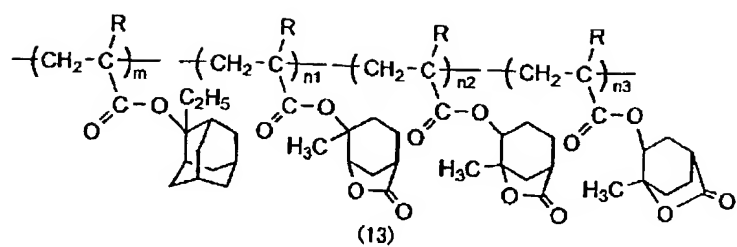
【0114】

【化47】



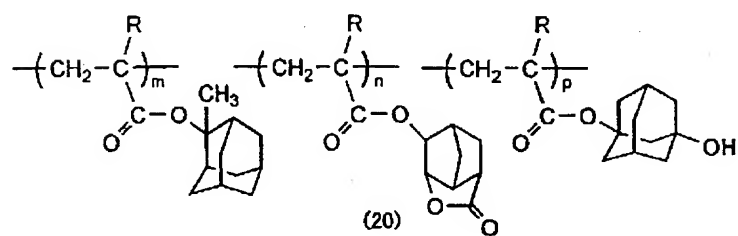
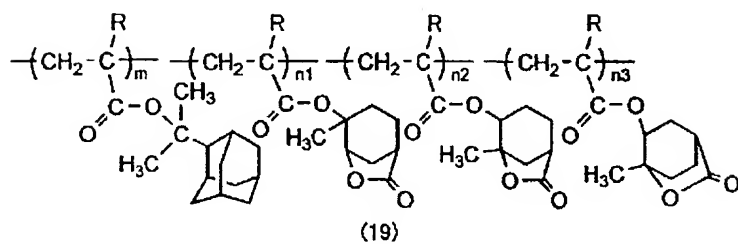
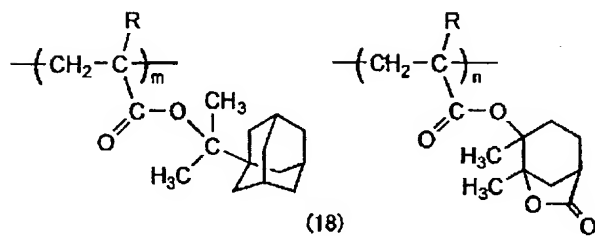
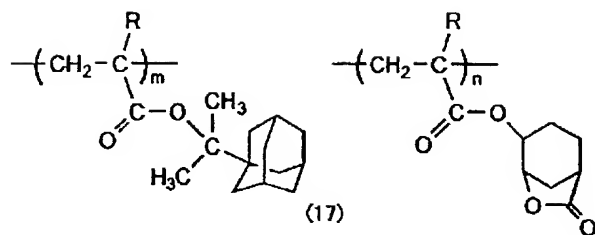
【0115】

【化48】



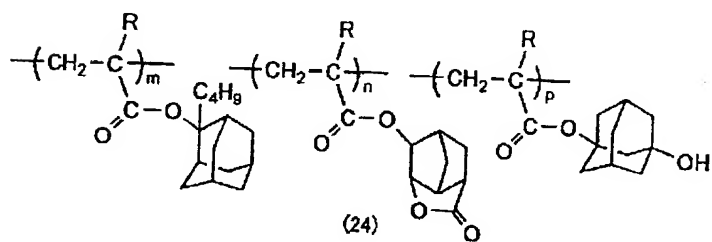
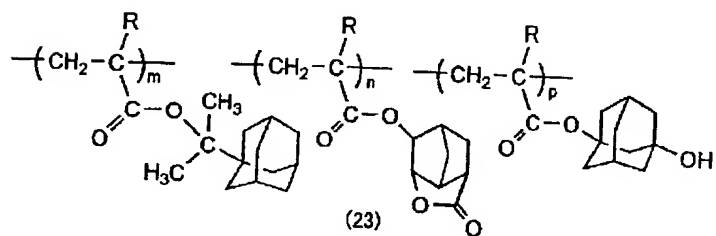
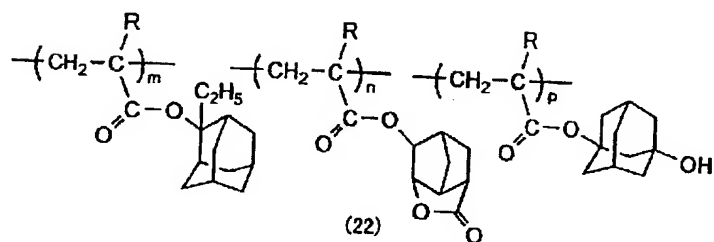
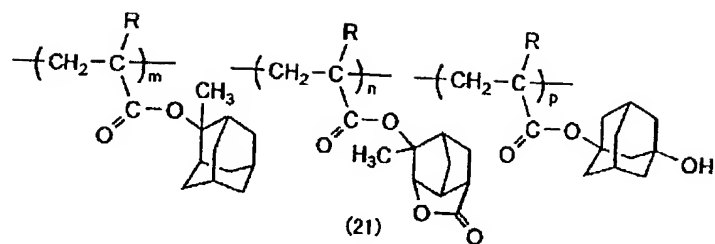
【0116】

【化49】



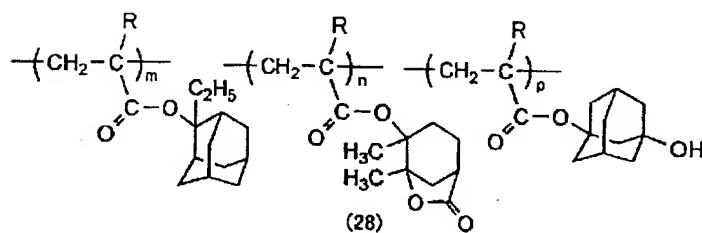
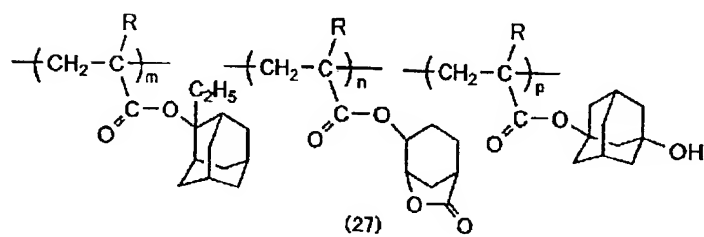
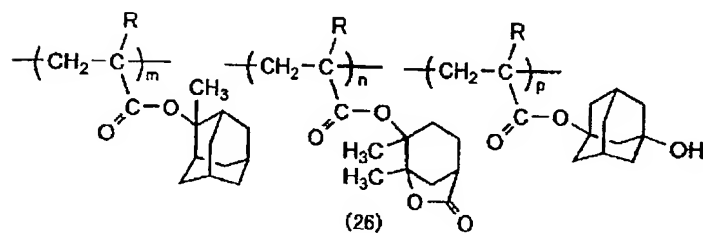
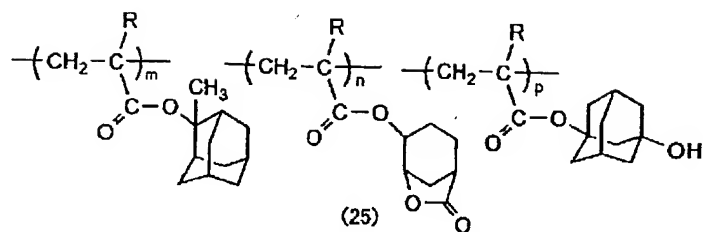
【0117】

【化50】



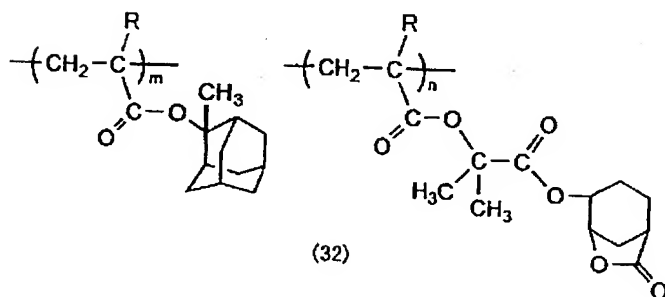
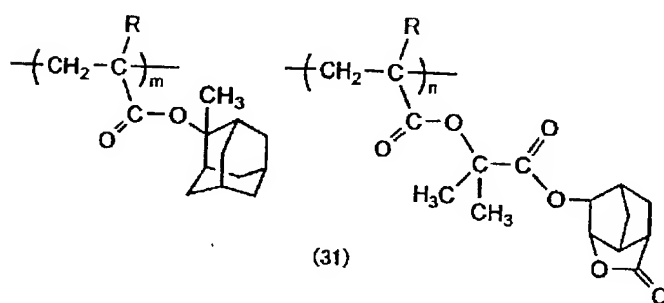
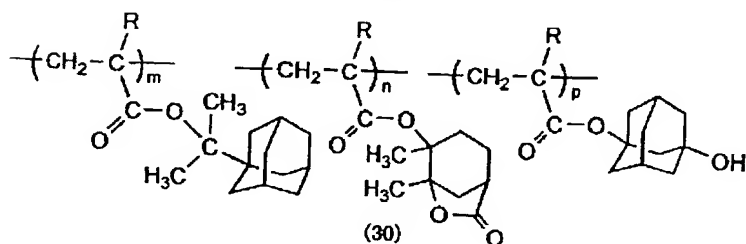
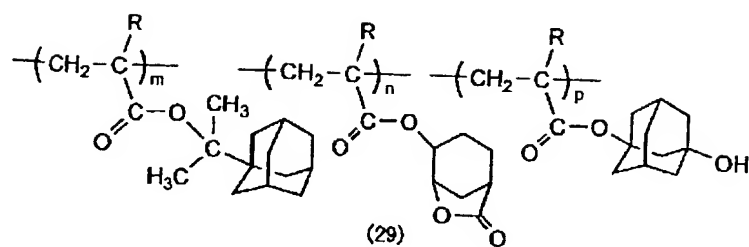
【0118】

【化51】



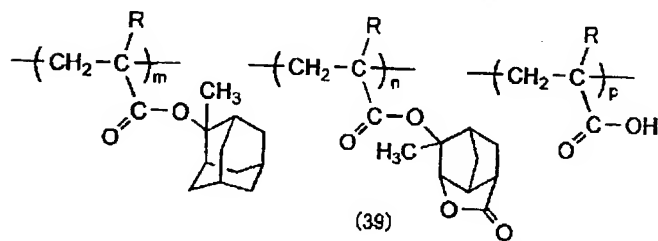
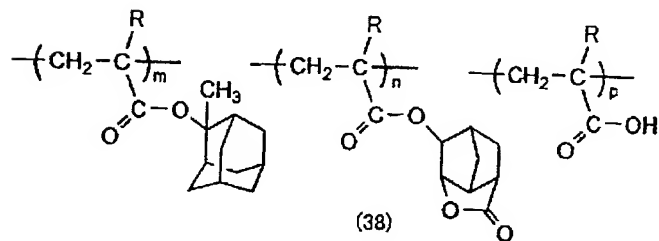
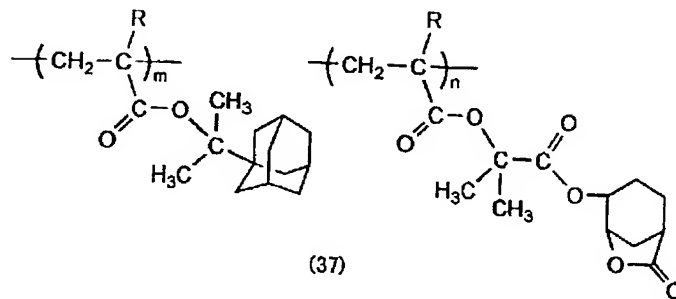
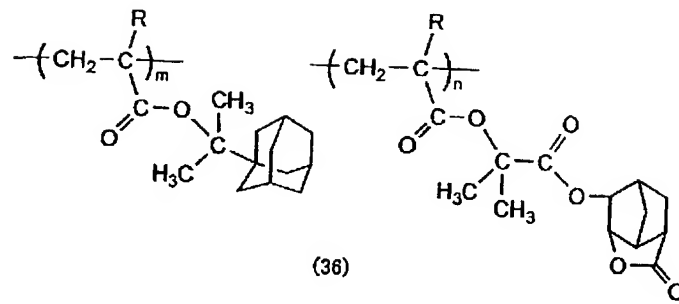
【0119】

【化52】



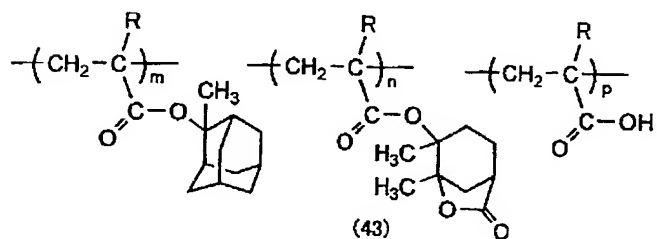
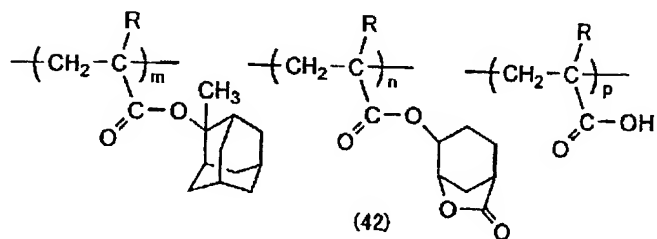
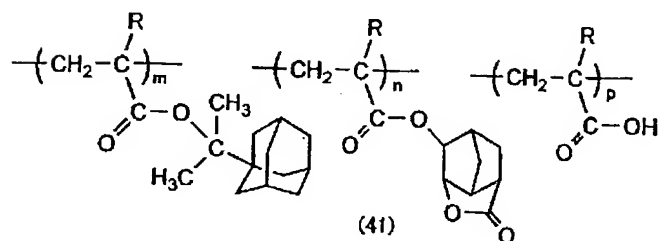
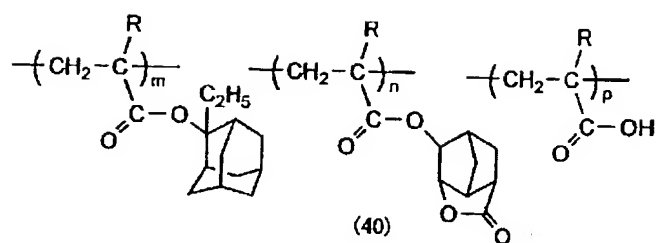
【0120】

【化53】



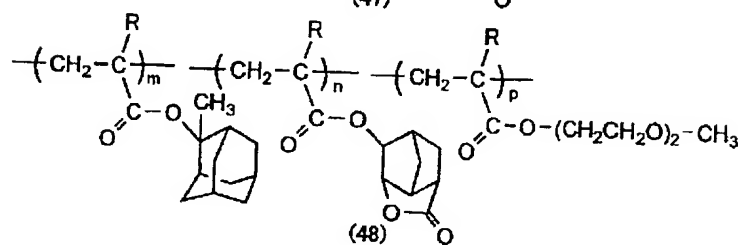
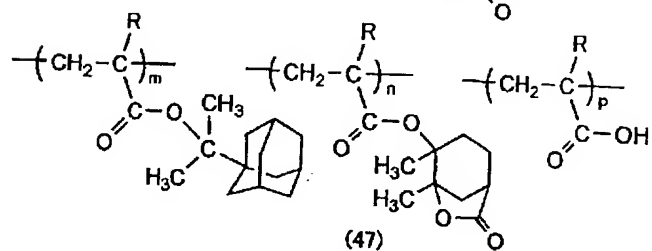
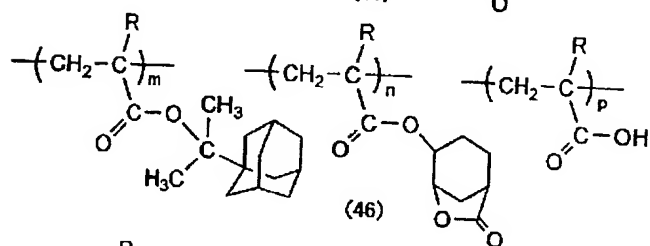
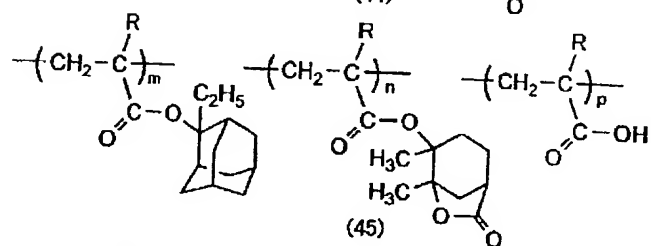
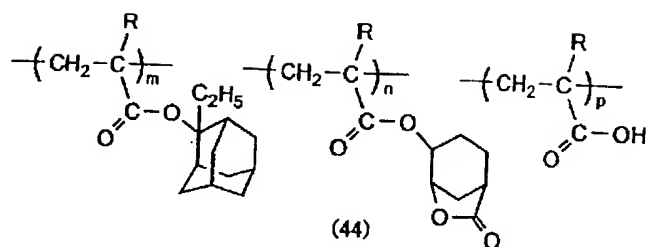
【0122】

【化55】



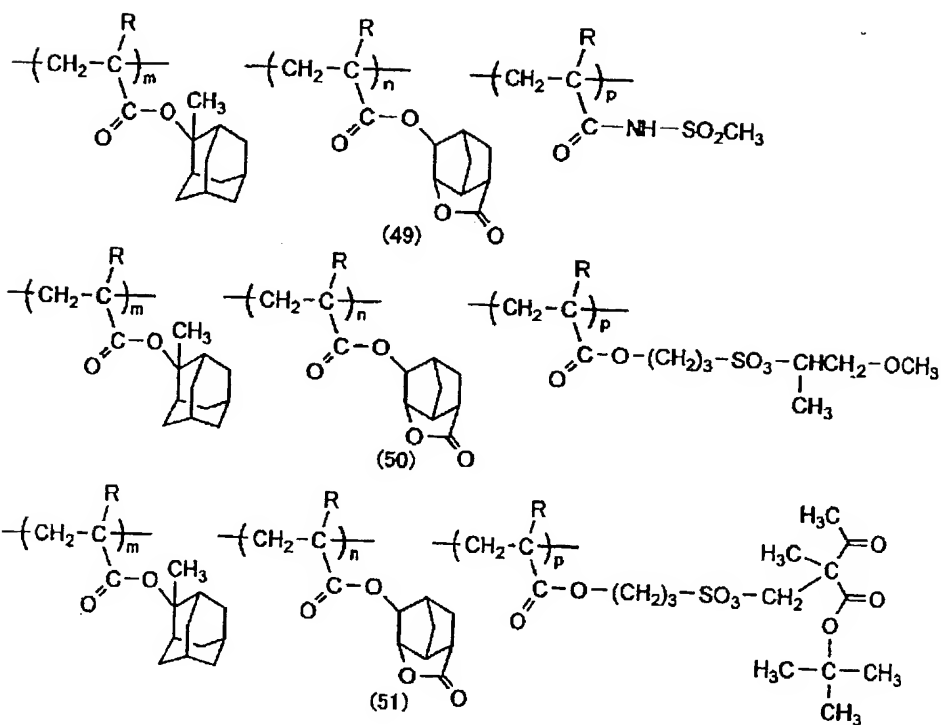
【0123】

・【化56】



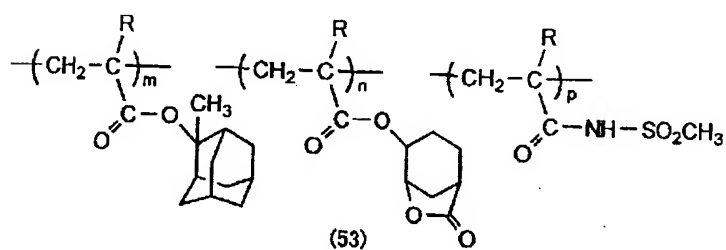
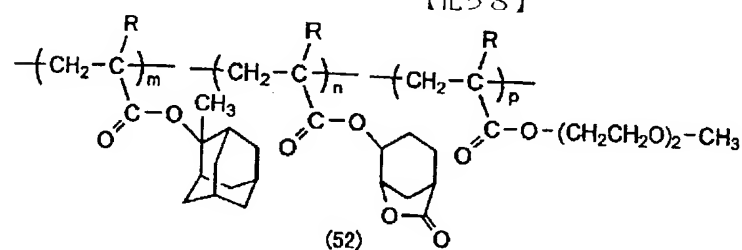
【0124】

【化57】



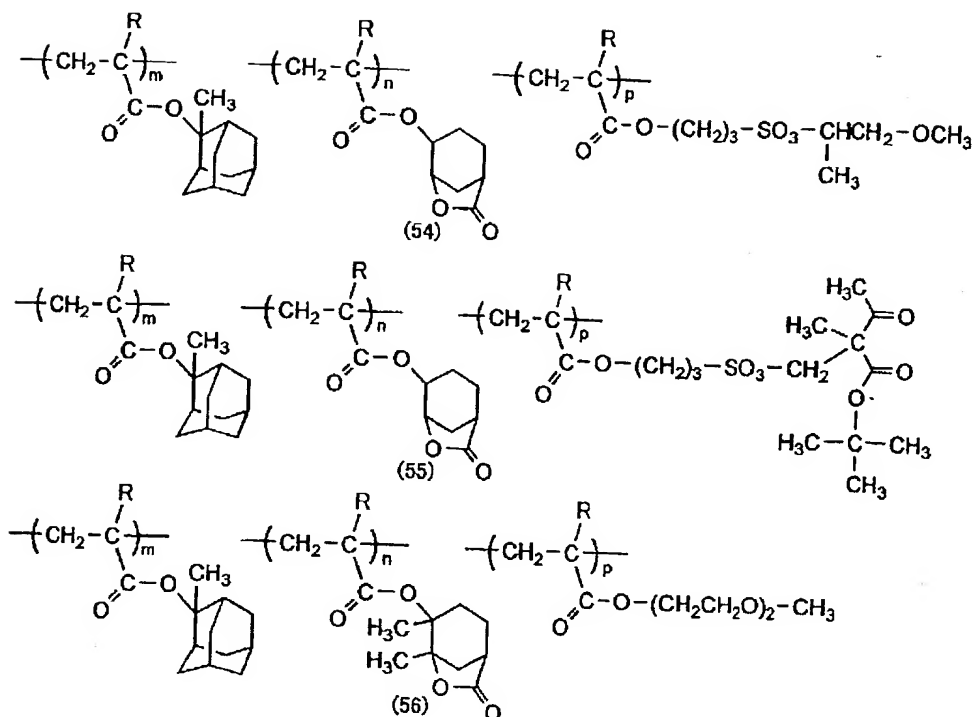
【0125】

【化58】



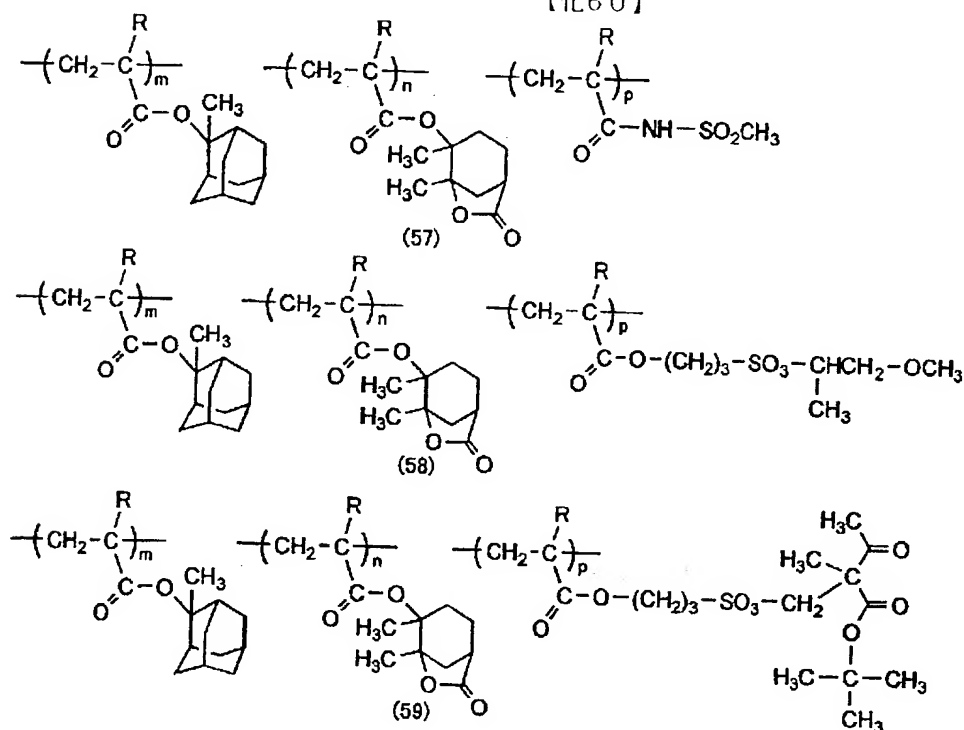
【0126】

【化59】



【0127】

【化60】



【0128】上記式中、Rは、水素原子又はメチル基である。また、上記式中、m、n、p、また、n1、n2、n3はいずれも繰返し数のモル比を示す。(IV)～(VII)のいずれかで表される基を有する繰返し単位をnで示し、2種以上組み合わせた場合をn1、n2などで区別した。(pI)～(pVI)で表される脂環式炭化水素構造を含む基を有する繰返し単位は、mで示した。一般式(VIII-a)～(VIII-d)で示される繰返し単位は、pで示した。一般式(VIII-a)～

(VIII-d)で示される繰返し単位を含む場合、m/n/pは、(25～70)/(25～65)/(3～40)である。一般式(VIII-a)～(VIII-d)で示される繰返し単位を含まない場合、m/nは、(30～70)/(70～30)である。ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。規則的共重合体でもよく、不規則的共重合体でもよい。

【0129】本発明のポジ型レジスト組成物において、(B)の樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固

形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0130】[3]一般式(I-a)又は(I-b)で表される化合物と併用される(A')活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

上記一般式(I-a)又は(I-b)の化合物と併用して使用される(A')活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレンニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化

合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

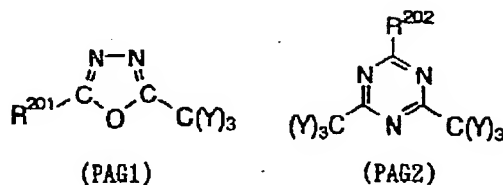
【0131】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0132】上記活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

【0133】(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0134】

【化61】

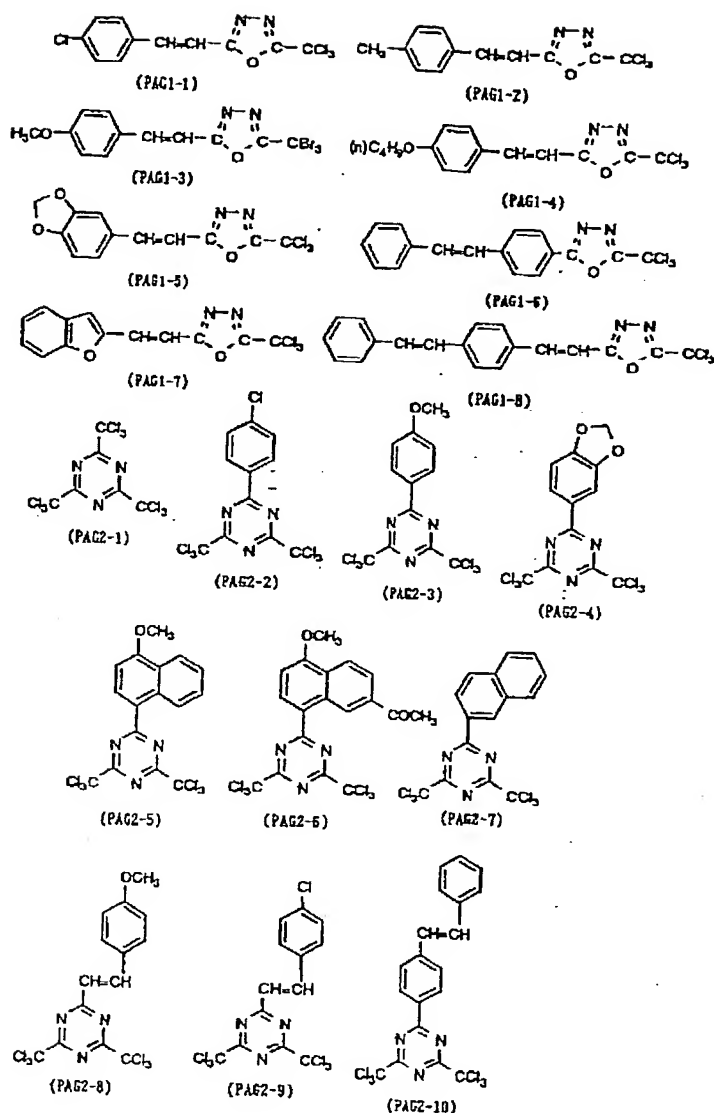


【0135】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。

【0136】具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0137】

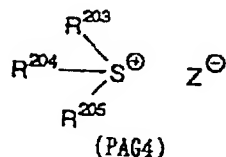
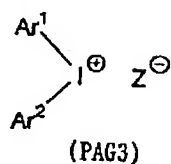
【化62】



【0138】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0139】

【化63】



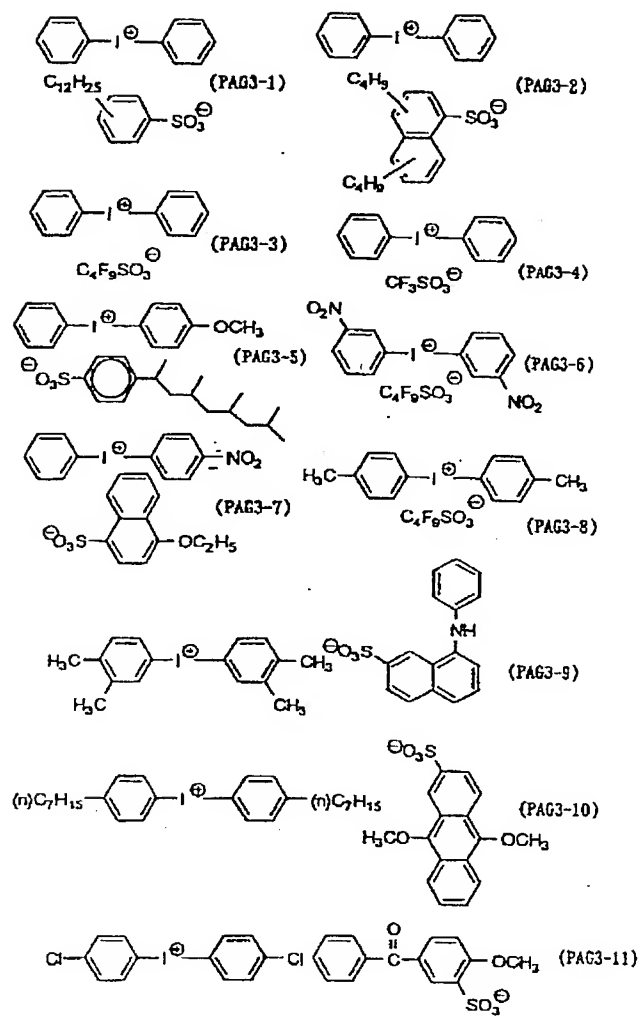
【0140】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Z^- はスルホン酸のアニオンを表す。具体的には置換基を有していても良いアルキルスルホン酸、シクロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸 (例えば置換基を有していても良いベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アントラセンスルホン酸) 等の各アニオンが挙げられる。またこれらの基に置換する好ましい置換基と

しては、アルキル基 (メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-ブチル基等)、ハロアルキル基 (フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等)、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基等)、アミノ基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、チオエーテル基、アシル基 (アセチル基、プロパノイル基、ヒバロイル基等)、アシロキシ基 (アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ヒバロイルオキシ基等)、アルコキシカルボニル基 (メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等)、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0141】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0142】

【化64】

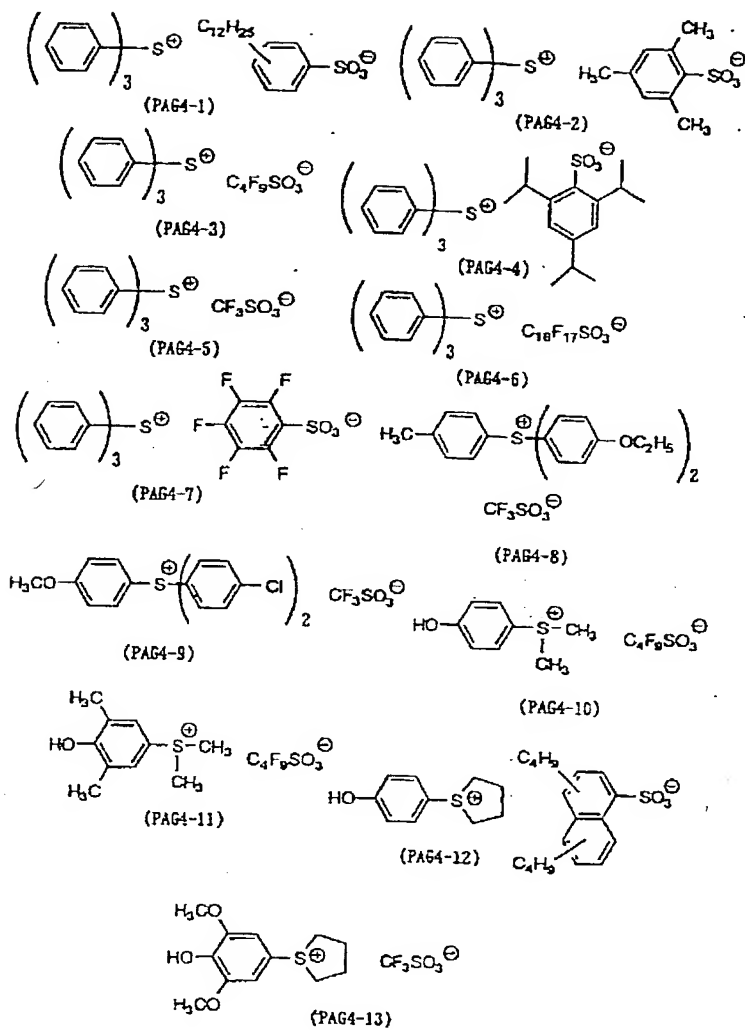


【0143】

【化65】

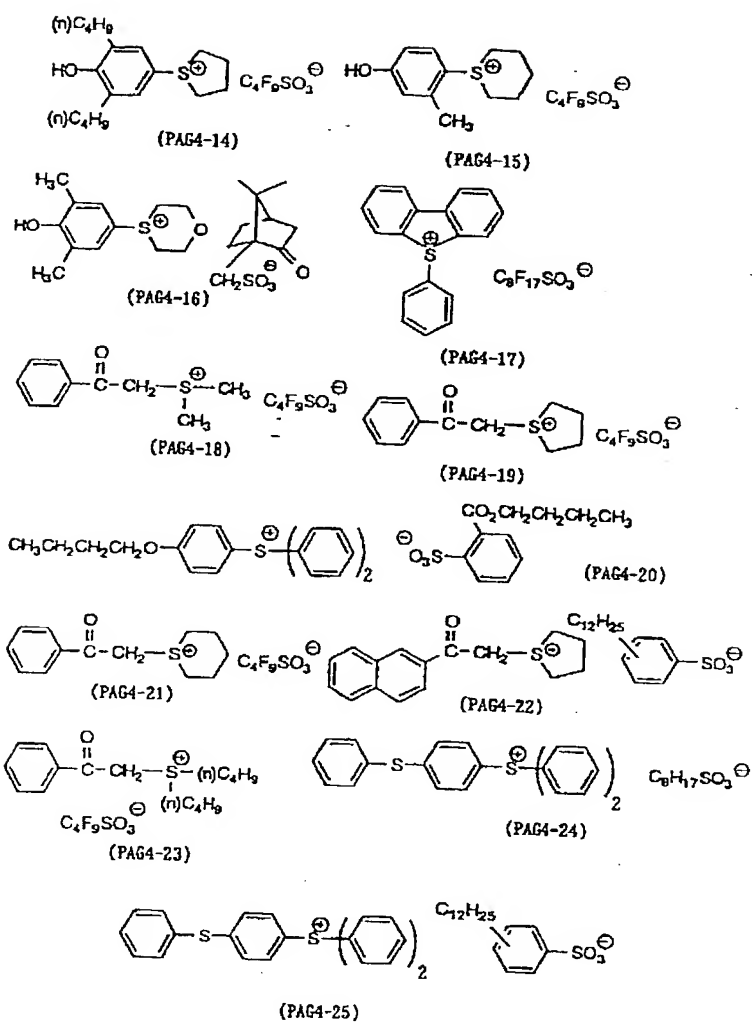
【0145】

【化67】



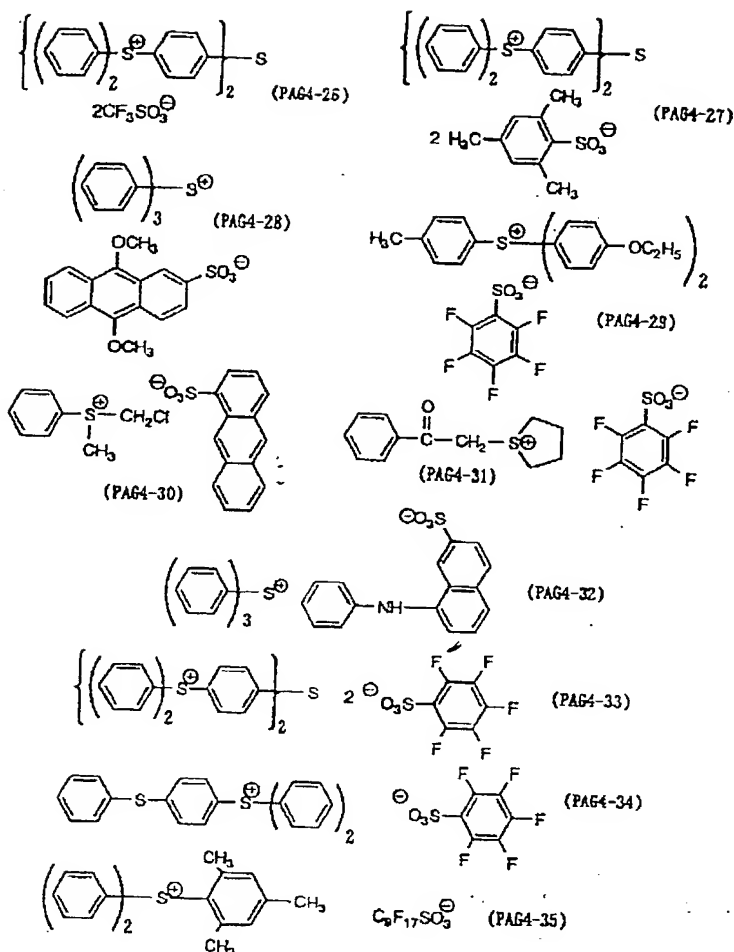
【0146】

【化68】



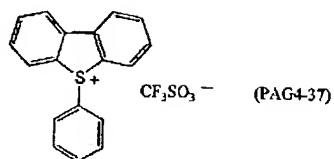
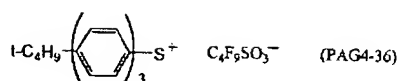
【0147】

【化69】



【0148】

【化70】



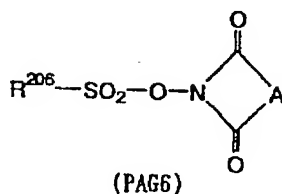
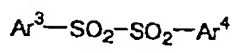
【0149】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば J. W. Knapeczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A. L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 253

2, (1970)、E. Goetha et al, Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546. (1964)、H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J. V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0150】(3) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表されるイミドスルホネート誘導体。

【0151】

【化71】



【0152】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは

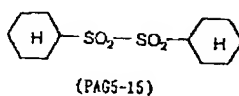
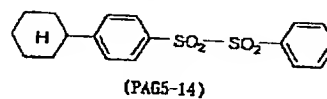
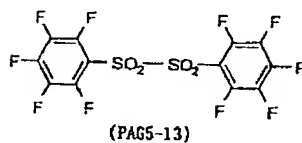
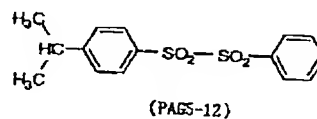
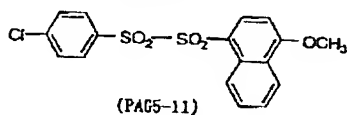
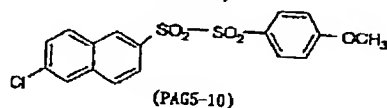
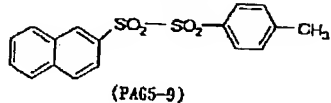
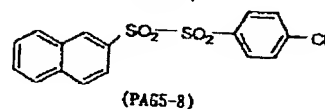
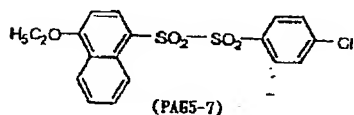
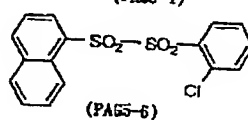
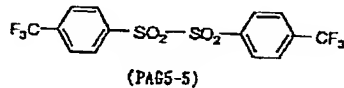
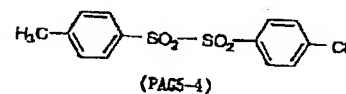
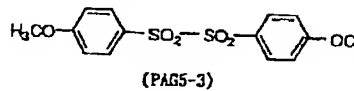
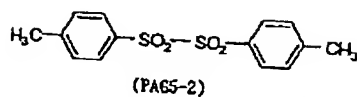
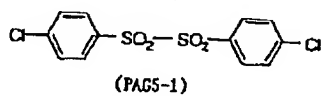
未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレ

ン基を示す。

【0153】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

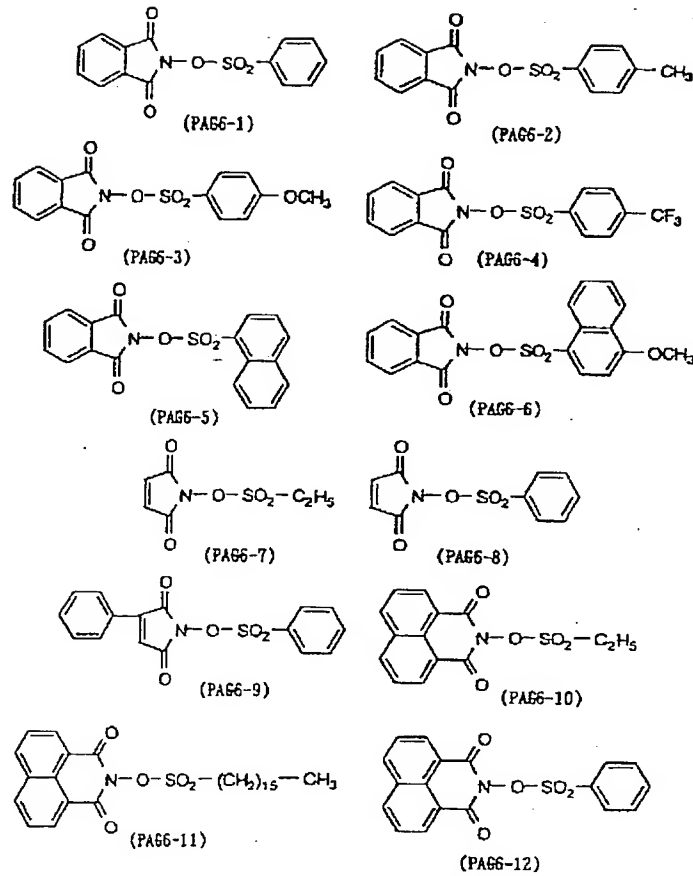
【0154】

【化72】



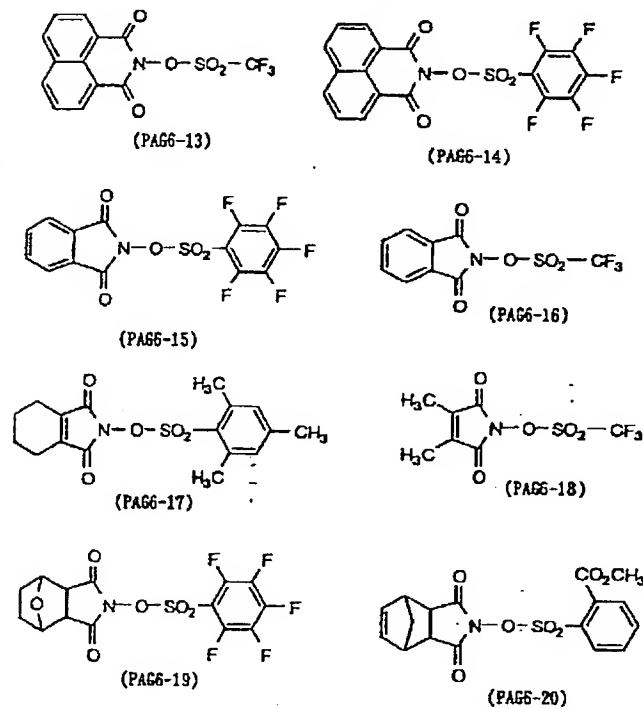
【0155】

【化73】



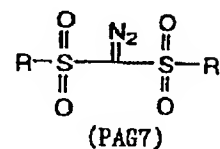
【0156】

【化74】

【0157】(4) 下記一般式 (PAG7) で表される
ジアゾジスルホン誘導体。

【0158】

【化75】

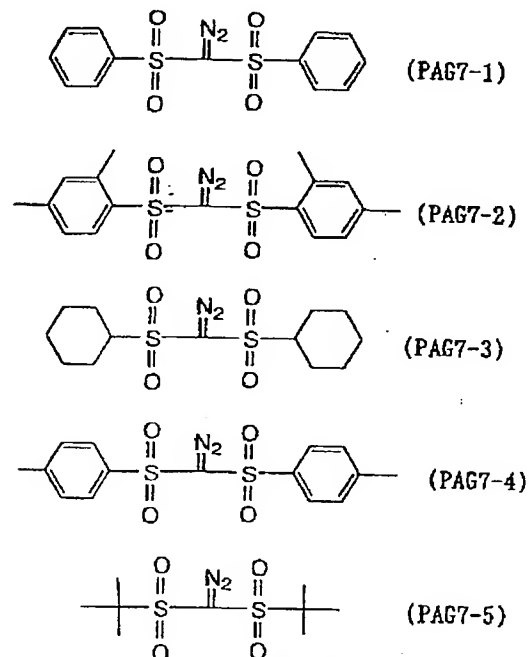


【0159】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0160】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0161】

【化76】



【0162】本発明において、光酸発生剤としては、スルホニウム又はヨードニウムのスルホン酸塩化合物（特に好ましくは（PAG3）又は（PAG4）で表される化合物）、N-ヒドロキシイミドのスルホネート化合物（特に好ましくは（PAG6）で表される化合物）又はジスルホニルジアゾメタン化合物（特に好ましくは（PAG7）で表される化合物）であることが好ましい。これにより、感度、解像力が優れ、更に微細なパターンのエッジラフネスが優れるようになる。

【0163】これらの併用できる（A'）光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.01～20重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.1～10重量%、更に好ましくは0.5～5重量%の範囲で使用される。

【0164】本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有してもよい。本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。

【0165】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特

開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、（新秋田化成（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、メガファックF171、F173、F176、F189、R08（大日本インキ（株）製）、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）、トロイゾルS-366（トロイケミカル（株）製）等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0166】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0167】上記他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0168】本発明で用いることのできる（C）酸拡散抑制剤は、露光後加熱及び現像処理までの経時での感度、解像度の変動を抑制する点で添加することが好ましく、好ましくは有機塩基性化合物である。有機塩基性化合物は、以下の構造を有する含窒素塩基性化合物等が挙げられる。

【0169】

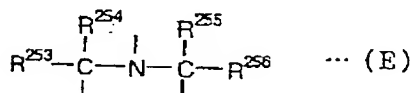
【化77】



【0170】ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} および R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0171】

【化78】



【0172】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のアプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0173】好ましい具体的化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,5-

テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0174】特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。中でも、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲートが好ましい。

【0175】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、ポジ型レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%である。0.001重量%未満

では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果を得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0176】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0177】上記の中でも、好ましい溶剤としては2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2 μ mが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0178】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、

ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0179】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm~250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F2エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0180】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0181】合成例1 本発明の樹脂(1)の合成
2-メチル-2-アダマンチルメタクリレートと、6-endo-ヒドロキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-endo-カルボン酸- γ -ラク톤の5-exo-メタクリレートとをモル比50/50の割合で仕込み、N、N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=5/5に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mlを調整した。6-endo-ヒドロキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-endo-カルボン酸- γ -ラク톤の5-exo-メタクリレートは、6-endo-ヒドロキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-endo-カルボン酸をアセトキシ-ラクトン化した後、アセトキシ基をヒドロキシ基にアルカリ加水分解し、更にメタクリル酸クロリドでエステル化することにより合成したものを用いた。J. Chem. Soc., 227 (1959)、Tetrahedron, 21, 1501 (1965)記載の方法によった。この溶液に和光純薬工業製V-65を3mol%加え、これを窒素雰囲気下、3時間かけて60℃に加熱したN、N-ジメ

チルアセトアミド10mlに滴下した。滴下終了後、反応液を3時間加熱、再度V-65を1mol%添加し、3時間撈拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、蒸留水3Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。 C^{13} NMRから求めたポリマー組成は51/49であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換

算の重量平均分子量は7,200であった。

【0182】合成例2~10. 本発明の樹脂の合成合成例1と同様にして、表1に示す組成比、分子量の樹脂(2)~(10)を合成した。

【0183】

【表1】

表1

合成例	本発明の樹脂 (樹脂例No)	組成比(モル比) m/n又はm/n/p	分子量
2	(14)	50/50	10,500
3	(20)	52/25/23	11,200
4	(22)	49/26/25	12,500
5	(23)	48/27/25	10,600
6	(25)	53/22/25	13,100
7	(29)	51/22/27	12,800
8	(32)	52/48	9,800
9	(38)	50/45/5	13,500
10	(50)	51/43/6	14,200

【0184】尚、合成例1~10で合成した樹脂の中で、樹脂(20)と(23)のn成分(中央の成分)はRが水素原子で、樹脂(25)と(29)のp成分(右側の成分)はRが水素原子であり、残りの部分の全てのRがメチル基のものである。

【0185】合成例11. 本発明(A)の化合物(I-19)の合成

テトラヒドロチオフェン10.6g(0.12モル)をアセトニトリル80mlに溶解し、撈拌下、室温にて2-ブロモ- γ -ブチロラクトン16.5g(0.10モル)を添加した。更に1昼夜撈拌を続けた。反応混合物に酢酸エチル100mlを加え、析出した固体を濾別、乾燥することにより2-チオフェニウム- γ -ブチロラクトンのブロミド塩10.2gを得た。次にノナフルオロブタンスルホン酸カリウム10.0g(0.030モル)をメタノール/イオン交換水=100ml/500mlに溶解し、上記2-チオフェニウム- γ -ブチロラクトンのブロミド塩7.3g(0.029モル)のメタノール50ml溶液を撈拌下、室温にて添加した。3時間撈拌後、クロロホルムにて抽出し、水洗後抽出液を濃縮した。オイル状濃縮物に酢酸エチルを加えて粉体を析出させ、濾別後にジイソプロピルエーテルで洗淨することにより白色粉体6.9gを得た。NMRにより、本粉体が発明の化合物(I-19)であることを確認した。

【0186】合成例12. 本発明(A)の化合物(I-31)の合成

合成例11の2-ブロモ- γ -ブチロラクトンの代わりに、ブロモビリン酸エチル19.5g(0.10モ

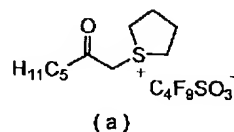
ル)を用い、以下合成例11と同様にして反応、後処理を行なった。白色粉体10.6gを得、NMRにより本発明の化合物(I-31)であることを確認した。以下同様にして、本発明の化合物(A)を合成した。

【0187】比較例の化合物の合成

合成例11の2-ブロモ- γ -ブチロラクトンの代わりに、ブロモメチルーアミルケトン19.3g(0.10モル)を用い、以下合成例11と同様にして反応、後処理を行なった。白色粉体10.7gを得、NMRにより下記比較例の化合物(a)であることを確認した。

【0188】

【化79】



【0189】実施例1~11、比較例1~2

【ポジ型レジスト組成物の調整と評価】上記合成で得られた樹脂1.4gに、光酸発生剤として本発明の化合物(A)を0.08g添加し、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン0.002gと界面活性剤としてメガファックR08(大日本インキ(株)製)を0.001g配合し、固形分14%の割合でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解した。0.1 μ mのマイクロフィルターで濾過し、実施例1~11、比較例1~2のポジ型レジストを調整した。使用した本発明の樹脂と光酸発生剤を表2に示す。

【0190】

【表2】

表2

実施例	使用した材料	本発明の化合物 (A)	併用した光酸発生剤 (0.02 g)
1	(14)	(I-2)	-
2	(20)	(I-3)	PAG (4-3)
3	(20)	(I-6)	-
4	(20)	(I-19)	PAG (4-6)
5	(22)	(I-16)	-
6	(23)	(I-30)	-
7	(23)	(I-31)	PAG (4-6)
8	(25)	(I-31)	PAG (4-36)
9	(29)	(I-26)	PAG (3-19)
10	(38)	(I-36)	-
11	(50)	(I-19)	PAG (4-19)
比較例1	(20)	比較例の化合物 (a)	PAG (4-6)
比較例2	(20)	PAG(4-3) (0.02g)	-

【0191】表2に記載の本発明の化合物 (A) は全て、対アニオンが $C_4F_9SO_3^-$ のものを使用した。

【0192】(評価試験) 得られたポジ型レジスト液をスピコートを利用してシリコンウエハー上に塗布し、130℃で90秒間乾燥、約0.4 μm のポジ型フォトリソレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー(波長193nm、NA=0.6のISI社製ArFステッパーで露光した)で露光した。露光後の加熱処理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。これらについて、以下のように感度、解像力、エッジラフネス、パターンプロファイルを評価した。これらの評価結果を表3に示す。

【0193】[感度] 感度は、0.15 μm のラインアンドスペースパターンを再現する最低露光量で評価し

た。

【0194】[解像力] 解像力は、0.15 μm のラインアンドスペースパターンを再現する最低露光量で再現できる、限界解像力で評価した。

【0195】[エッジラフネス] エッジラフネスの測定は、測長走査型電子顕微鏡 (SEM) を使用して孤立パターンのエッジラフネスで行い、測定モニタ内で、ラインパターンエッジを複数の位置で検出し、その検出位置のバラツキの分散 (3 σ) をエッジラフネスの指標とし、この値が小さいほど好ましい。

【0196】[パターンプロファイル形状]: 得られたレジストパターンプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察した。

【0197】

【表3】

表3

実施例	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	エッジラフネス (nm)	パターン プロファイル
1	17	0.14	7	矩形
2	15	0.13	6	矩形
3	16	0.13	6	矩形
4	15	0.13	6	矩形
5	13	0.13	7	矩形
6	11	0.13	5	矩形
7	10	0.13	5	矩形
8	17	0.13	6	矩形
9	12	0.13	5	矩形
10	16	0.13	8	矩形
11	12	0.14	7	矩形
比較例1	18	0.14	9	矩形
比較例2	20	0.14	12	ややテーパ

【0198】表3の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物はそのすべてについて満足がいくレベルにある。すなわち、ArFエキシマレーザー露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適である。

【0199】

【発明の効果】本発明は、遠紫外光、特にArFエキシマレーザー光に好適で、感度、解像力、エッジラフネスが優れ、得られるレジストパターンプロファイルが優れたポジ型レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 7 D 339/06

C 0 7 D 339/08

339/08

409/04

409/04

C 0 8 K 5/36

C 0 8 K 5/36

C 0 8 L 101/02

C 0 8 L 101/02

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/004

5 0 3 A

7/039

5 0 3

7/039

6 0 1

6 0 1

C 0 7 D 307/32

M

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA14 AB16

AC04 AC08 AD03 BE07 BE10

BG00 CB14 CB41 FA17

4C023 JA05 NA01 PA03

4C063 CC92 DD73 EE10

4H006 AA01 AB92 TN60

4J002 AA031 BH021 BK001 CE001

EV296 FD206 GP03